

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 118, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

И. М. Глазман. Осцилляционные теоремы для дифференциальных уравнений высших порядков и спектр соответствующих дифференциальных операторов	423
А. П. Ершов. О программировании арифметических операторов	427
Н. М. Коробов. О нулях функции $\zeta(s)$	431
Е. Х. Костюкович. О сходимости метода прямых при различных схемах его применения к решению некоторых краевых задач	433
Я. Л. Крейнин. О совершенных компактных ядрах множеств, эффективно отличных от всех Ф-множеств	436
Л. В. Овсянников. Группы и инвариантно-групповые решения дифференциальных уравнений	439
И. И. Огиевский. К теории дробного дифференцирования и интегрирования периодических функций, принадлежащих классу L_p $p > 1$	443
З. И. Рехлицкий. Признаки ограниченности решений линейных дифференциальных уравнений с переменным запаздыванием аргумента	447
Благовест Сендов. К вопросу о разложении регулярно монотонных функций в ряд Гончарова	450
И. В. Сухаревский. О λ -устойчивости решений операторных уравнений в пространстве Банаха	454

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Б. Я. Гельчинский. Отражение и преломление упругой волны произвольной формы в случае криволинейной границы раздела	458
--	-----

ФИЗИКА

А. А. Аршинов и А. К. Мусин. Термоэмиссия электронов с углеродных частиц	461
В. Л. Гинзбург. Критический ток для сверхпроводящих пленок	464
И. И. Моисеев-Ольховский. Об одной плоской линейной задаче обобщенной гидродинамики	468

ГЕОФИЗИКА

В. В. Шулейкин. Развитие морских волн от зарождения до наибольшей крутизны	472
	417

- Э. Я. Граевский и Е. Г. Зиновьева. К вопросу о возможности изменения радиочувствительности клетки при помощи флуорохромов

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Р. И. Гарбер и Т. Т. Могильникова. Внутреннее трение и пластическая деформация перенапряженных микрообластей твердого тела
В. Ф. Сыновров. Влияние поверхности на знак проводимости AlSb и InSb
Чен Хун-и, Бао Сен-кэ и Л. И. Васильев. О влиянии скорости деформации и отдыха на внутреннее трение в алюминии

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

- М. Л. Цетлин. О композиции и разбиениях непримитивных схем

ХИМИЯ

- А. Д. Гельман и А. И. Москвин. Исследование оксалатных и карбонатных комплексов плутония (IV) в водных растворах методом растворимости
В. Н. Граменицкая, Г. И. Никишин и А. Д. Петров. Конденсация алкилбензолов с галоидпроизводными изобутилена
Б. Н. Долгов, Д. Н. Андреев и В. П. Лютый. Влияние величины алкильных радикалов R на устойчивость связи $\text{Si} - \text{R}$ к действию концентрированной серной кислоты
В. А. Кухтин, Гильм Камай и Л. А. Синченко. Теломеризация метакриловой кислоты с триалкилфосфитами
И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова и Б. А. Руденко. Получение 2,3-диметилбутадиена каталитическим путем
А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау и В. Д. Вильчевская. Внутримолекулярное ацилирование в ряду ферроцена. Циклизация γ -ферроценлизамещенных кислот и кетокислот
В. С. Нешпор, Ю. Б. Падерно и Г. В. Самсонов. О бориде рения
А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин и Т. И. Чернышева. О присоединении диалкил(фенил)силанов к этиленовым углеводородам
М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Т. М. Ушакова. Виниловые соединения в диеновом синтезе. О диеновом синтезе тиовиниловых эфиров с цикlopентадиеном и гексахлорциклопентадиеном

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- О. В. Крылов и С. З. Рогинский. О катализе на полупроводниках в области собственной проводимости
С. М. Самойлов, А. А. Слинкин и А. М. Рубинштейн. Исследование фазового состава и адсорбционных свойств железо-угольного катализатора
А. Н. Фрумкин и Г. А. Тедорадзе. Кинетика ионизации молекулярного хлора

ГЕОХИМИЯ

- Т. Ф. Боровик-Романова и А. Ф. Соседко. О содержаниях рубидия в бериллах пегматитовых жил Кольского полуострова

БИОХИМИЯ

- И. С. Луганова, И. Ф. Сейц и В. И. Теодорович. О метаболической активности кровяных пластинок

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- А. И. Авсаркисова и М. Е. Шишнихвили. Обогащенный аскангель
Р. С. Минц. Исследование кинетики спекания титана dilatометрическим методом
И. Н. Плаксин и Р. Ш. Шафеев. О влиянии электрического потенциала на распределение ксантогенатов на поверхности сульфидов

ГЕОЛОГИЯ

- В. И. Аверьянов. Кыновские отложения северо-востока Татарии
А. А. Алейников. Схема стратиграфии четвертичных отложений северо-западной части СССР и сопредельных районов
Г. А. Дмитриев. Об одном случае диагенетической тектоники в Интинской угленосной свите
П. К. Иванчук и В. Д. Накоряков. О строении восточного борта Западно-Сибирской низменности

	Стр.
Я. Е. Пашенко. Нижний палеозой и протерозой на острове Сахалине . . .	562
Г. Н. Порываева. К вопросу о контактовом метаморфизме углей Сахалина . . .	565
А. В. Хижняков и Е. Ф. Чиркова-Залесская. К стратиграфии нижнедевонских отложений Подольского Приднестровья	569

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

В. Н. Корценштейн. Новые данные о газонасыщенности подземных вод палеогеновых горизонтов Центрального Предкавказья в связи с вопросами формирования газовых залежей	573
---	-----

МИНЕРАЛОГИЯ

З. В. Васильева, М. А. Лицарев и Н. И. Органова. О природном сульфат-апатите	577
--	-----

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. Д. Слюсарева. О казанских спириферах	581
---	-----

ГИСТОЛОГИЯ

И. А. Алов. Влияние кортизона на дифференцировку клеток	584
А. С. Гурвич. Компенсаторные изменения нервных элементов матки при беременности	588
Н. Г. Колосов. Об интерстициальных клетках Кахалы	592

МИКРОБИОЛОГИЯ

Н. А. Зейтленок, О. В. Конош и Э. Р. Пилле. Влияние метаболитов и анти-метаболитов цикла трикарбоновых кислот на размножение вируса осповакцины в куриных эмбрионах	595
---	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. Б. Ермилов. К вопросу о физиологии цветения растений	598
Ф. Ф. Мацков и Т. К. Иконенко. О взаимосвязи между внекорневым питанием, фотосинтезом и корневым питанием растений	601
И. Н. Свешникова. О поведении крахмала в плодах масличных растений . . .	604
Н. В. Цингер и В. А. Поддубная-Арнольди. Гистохимическая характеристика белков зародышей некоторых представителей орхидных	607

ФИЗИОЛОГИЯ

Н. М. Петрунь. Влияние повышенной концентрации кислорода, углекислоты и азота на дыхание человека через кожу	611
В. В. Пономаренко. Изучение особенностей высшей нервной деятельности у кур различных пород	614
А. М. Уголев. О значении трипсина и химотрипсина в нормальной деятельности поджелудочной железы	618

ЭМБРИОЛОГИЯ

Н. А. Иофф. Влияние температуры на половой цикл у гольяна	621
---	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

	Pages
I. M. Glazman. Oscillation theorems for differential equations of higher orders and the spectrum of the respective differential operators	423
A. P. Ershov. Programming of arithmetical operators	427
N. M. Korobov. On zeroes of the $\zeta(s)$ function	431
E. Kh. Kostjukovich. The convergence of the straight line method in the various schemes of its application to the solution of some boundary problems . . .	433
Y. L. Kreinin. On perfect compact nuclei of sets, effectively different from all Φ -sets	436
L. V. Ovsiannikov. Groups and invariant-group solutions of differential equations	439
I. I. Oguievetsky. On the theory of fractional differentiation and integration of periodical functions belonging to the L_p class $p > 1$	443
	419

- Z. I. Rekhlytsky.** Boundedness tests for solutions of linear differential equations with variable lag of argument
- Blagovest Sendov.** On the expansion of regularly monotonic functions into Goncharov series
- I. V. Sukharevsky.** On the λ -stability of solutions of operator equations in the Banach space

THEORY OF ELASTICITY

- B. J. Gelchinsky.** Reflection and refraction of an elastic wave of arbitrary shape by a curved interface between two media

PHYSICS

- A. A. Arshinov and A. K. Musin.** Thermal emission of electrons from carbon particles
- V. L. Ginzburg.** Critical current for superconducting films
- I. I. Moiseev-Olkhovsky.** A two-dimensional linear problem of generalized hydrodynamics

GEOPHYSICS

- V. V. Shoulejkin.** The development of sea waves from their initiation to the phase of maximum steepness

BIOPHYSICS

- E. J. Graevsky and E. G. Zinovieva.** On the possibility of changing the radio-sensitivity of the cell by means of fluorochromes

TECHNICAL PHYSICS

- R. I. Garber and T. T. Mogilnikova.** Internal friction and plastic deformation of overstressed microregions in a solid
- V. F. Synorov.** The influence of the surface on the conduction sign of AlSb and InSb
- Chen Khun-i, Bao Sen-ke and L. I. Vasiliev.** The influence of the strain rate and recovery the internal friction in aluminium

ELECTRICAL ENGINEERING

- M. L. Tsetlin.** Composition and subdivision of non-primitive circuits

CHEMISTRY

- A. D. Gelman and A. I. Moskvina.** An investigation of oxalate and carbonate complexes of plutonium (IV) in water solutions by the solubility method . .
- V. N. Gramenitskaia, G. I. Nikishin and A. D. Petrov.** The condensation of alkyl benzenes with halogen derivatives of isobutylene
- B. N. Dolgov, D. N. Andreev and V. P. Lutey.** The effect of the R value of alkyl radicals upon the Si — R bond stability to the action of a concentrated sulfuric acid
- V. A. Kukhtin, Gilm Kamay and L. A. Sinchenko.** Telomerization of metacrylic acid with trialkylphosphites
- I. N. Nazarov, L. N. Ivanova and B. A. Rudenko.** Catalytic production of 2,3-dimethylbutadiene
- A. N. Nesmeyanov, N. A. Wolkenau and V. D. Vilchevskaya.** Intramolecular acylation in the ferrocene series. The cyclization of γ -ferrocenyl substituted acids and ketoacids
- V. S. Neshpor, Yu. B. Paderno and G. V. Samsonov.** On rhenium borides
- A. V. Topchiev, N. S. Nametkin and T. I. Chernysheva.** The addition of dialkyl-(phenyl)silanes to ethylene hydrocarbons
- M. F. Shostakovskiy, A. V. Bogdanova and T. M. Ushakova.** Vinylcompounds in the diene-synthesis. On the diene-synthesis of thiovinylether with cyclopentadiene and hexachlorocyclopentadiene

PHYSICAL CHEMISTRY

- O. V. Krylov and S. Z. Roguinsky.** Catalysis on intrinsic semiconductors . . .
- S. M. Samoilov, A. A. Slinkin and A. M. Rubinstein.** An investigation of the phase composition and adsorptive properties of the iron-carbon catalyst
- A. N. Frumkin and G. A. Tedoradze.** The ionization kinetics of molecular chlorine

GEOCHEMISTRY

- T. F. Borovik-Romanova and A. F. Sosedko.** On the content of rubidium in the beryls of pegmatite veins of the Kola Peninsula

	<i>Page</i>
BIOCHEMISTRY	
I. S. Lukanova, I. F. Seits and V. I. Teodorovich. On the metabolic activity of blood platelets	537
CHEMICAL TECHNOLOGY	
A. I. Avsarkisova and M. E. Shishniashvili. Concentrated ascangel	540
R. S. Mints. A study of the titanium caking kinetics by a dilatometric method	543
I. N. Plaksin and R. Sh. Shafeev. The influence of the electrical potential on the distribution of xanthates on the surface of sulphides	546
GEOLOGY	
V. I. Averianov. Kynov deposits in the North-East of Tataria	549
A. A. Aleinikov. A stratigraphic scheme of the Quaternary deposits of the North-Western part of the USSR and of the contiguous regions	553
G. A. Dmitriev. On a diagenetic tectonic phenomenon in the Inta coal-bearing series	555
P. K. Ivanchuk and V. D. Nakoriakov. On the structure of the eastern border of the West-Siberian Lowland	558
J. E. Pashchenko. Lower Paleozoic rocks at the Sakhalin island	562
G. N. Poryvaeva. On the problem of contact metamorphism in Sakhalin coals	565
A. V. Khizhniakov and H. Th. Tchirkova-Zalesskaja. On the stratigraphy of Lower Devonian deposits of the Podolsk Near-Dniester region	569
HYDROGEOLOGY	
V. N. Kortsenstein. New data concerning gas saturation of underground waters of the Paleogene strata of Central Ciscaucasia, as related to the problems of formation of new gas fields	573
MINERALOGY	
Z. V. Vasilieva, M. A. Litsarev and N. I. Organova. On natural sulphate apatite	577
PALEONTOLOGY	
A. D. Sliusareva. On the Kazanian Spirifers	581
HISTOLOGY	
I. A. Alov. The effect produced by cortizon upon cell differentiation	584
A. S. Gurvich. Compensatory variations observed in nerve-elements of the uterus during pregnancy	588
N. G. Kolosov. On Ramon-y-Cajal's interstitial cells	592
MICROBIOLOGY	
N. A. Zeitlenok, O. V. Konosh and E. R. Pille. The influence of metabolites and antimetabolite belonging to the tricarboxylic acid cycle upon the multiplication of vaccine virus in chick embryos	595
PLANT PHYSIOLOGY	
G. B. Ermilov. On the problem of the physiology of plant flowering	598
F. F. Matskov and T. K. Ikonenkov. On the relation between aerial nutrition, photosynthesis and root nutrition of plants	601
I. N. Sveshnikova. On the behaviour of starch in fruits of oil plants	604
N. V. Zinger and V. A. Poddubnaia-Arnoldi. A histochemical description of the embryo proteins in certain orchid representatives	607
PHYSIOLOGY	
N. M. Petrunj. Cutaneous respiration in man, as affected by increased concentrations of oxygen, carbon dioxide and nitrogen	611
V. V. Ponomarenko. A study of certain aspects of higher nervous activity in chicks of different breeds	614
A. M. Ugolev. On the rôle played by trypsin and chemotrypsin in the normal activity of the pancreas	618
EMBRYOLOGY	
N. A. Ioff. The influence of temperature upon the sexual cycle in <i>Phoxinus phoxinus</i> L.	621
	421

ПОПРАВКИ

В моей статье, помещенной в ДАН, т. 109, № 4, 1956 г. (Д. Л. Берман «О одном новом методе построения вейерштрассовых интерполяционных формул»), в начале формулировки теоремы 5 имеется неточность:

Предложение «1) Пусть последовательность (8) при любом m удовлетворяет условиям (13)» следует заменить предложением: «1) Пусть последовательность (8) при любом m удовлетворяет первым двум неравенствам из условий (13)».

Д. Л. Берман

В статье М. Г. Каганера, помещенной в ДАН, т. 116, № 2, 1957 г., заглавие статьи следует читать: «Метод определения удельной поверхности по адсорбции газов в мономолекулярной области».

И. М. ГЛАЗМАН

ОСЦИЛЛЯЦИОННЫЕ ТЕОРЕМЫ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ И СПЕКТР СООТВЕТСТВУЮЩИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 15 VII 1957)

Между осцилляционными свойствами решений уравнения

$$l_2[y] \equiv -y'' + q(x)y = \lambda y \quad (0 \leq x \leq \infty) \quad (1)$$

и спектром любого самосопряженного оператора L , порождаемого операцией l_2 , существует известная связь, в силу которой множество точек спектра, предшествующих точке $\lambda = \lambda_0$, будет конечным или бесконечным в зависимости от того, будет ли при $\lambda = \lambda_0$ уравнение (1) неосцилляторным или осцилляторным (т. е. будет ли каждое его решение иметь конечное или бесконечное число нулей).

Указанная связь обычно используется при исследовании спектра а именно, исходя из признаков неосцилляционности или осцилляционности, устанавливают те или иные свойства спектра. Классическим примером такого рода является доказательство Г. Вейля признака дискретности спектра (⁽¹⁾, стр. 73). Другое доказательство этого признака было дано автором в (^{2a}) с помощью введенного в этой статье метода расщепления.

В настоящей заметке обычный путь исследования обращается, а именно, с помощью расщепления непосредственно изучается спектр, откуда делаются заключения об осцилляторности дифференциального уравнения. При этом не приходится использовать какие-либо асимптотические свойства решений дифференциального уравнения.

Такой путь приводит к естественной постановке задач об осцилляции для дифференциальных уравнений высших порядков вида

$$l[y] \equiv \sum_{k=0}^n (-1)^{n-k} [p_k(x)y^{(n-k)}]^{(n-k)} = \lambda y \quad (p_0(x) = 1, 0 \leq x < \infty) \quad (2)$$

или

$$(-1)^n y^{(2n)} + q(x)y = \lambda y \quad (0 \leq x < \infty). \quad (3)$$

В основе дальнейшего лежит легко устанавливаемая с помощью расщепления лемма 1.

Лемма 1. Пусть \tilde{L} — некоторый самосопряженный оператор, порождаемый операцией l , и пусть U — отрицательная часть спектра оператора \tilde{L} . Для того чтобы множество U было ограниченным снизу и дискретным, необходимо и достаточно, чтобы для любого $\varepsilon > 0$ существовало α , при котором квадратичный функционал

$$\Phi_\varepsilon[y] \equiv \int_\alpha^\infty l[y] \bar{y} dx + \varepsilon \int_\alpha^\infty |y|^2 dx \quad (4)$$

был бы неотрицательным. Для того чтобы множество U было конечным, необходимо и достаточно, чтобы при некотором α был неотрицательным функционал $\Phi_0[y]$.

Во всех случаях допустимыми для функционала $\Phi_\varepsilon[y]$ считаются любые финитные функции из $D_{\tilde{L}}$, равные нулю вблизи α .

Принимаемое ниже определение осцилляторности (при $n = 2$ см. (3)) таково, что при переходе от уравнения (1) к уравнению (2) упомянутая в начале заметки связь со свойствами спектра сохраняется.

Определение. Уравнение (2) называется осцилляторным, если при любом α найдется решение этого уравнения, имеющее правее α более одного n -кратного нуля. В противном случае уравнение (2) называется неосцилляторным.

С помощью метода расщепления легко устанавливается теорема 1.

Теорема 1. Для того чтобы уравнение (2) было неосцилляторным при $\lambda = \lambda_0$, необходимо и достаточно, чтобы часть спектра оператора \tilde{L} , лежащая левее точки $\lambda = \lambda_0$, была бесконечным множеством.

Можно показать, что в случае осцилляторности уравнения (2) первый из n -кратных нулей решения, упомянутого в определении, можно задавать произвольно.

Отрицательная часть любой функции $f(x)$ ниже обозначается через $f^*(x)$, так что $f^*(x) = \min\{0, f(x)\}$.

Теорема 2. Если при любом $\delta > 0$ выполняется неравенство

$$\int_{M_{k\delta}} |p_k^*(x)| dx < \infty \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (5)$$

где $M_{k\delta}$ есть множество значений x , для которых $|p_k^*(x)| \geq \delta$, то уравнение (2) при $\lambda < 0$ неосцилляторно (т. е. отрицательная часть спектра оператора \tilde{L} полуограничена снизу и дискретна).

Отсюда, в частности, следует результат И. М. Рапопорта (4), установившего с помощью асимптотических формул для решений уравнения (2) справедливость теоремы 2 в предположении суммируемости всех коэффициентов $p_k(x)$ на полуоси $x > 0$.

Из теоремы 2 также следует неосцилляторность уравнения (2) для $\lambda < 0$ при выполнении неравенств

$$\int_0^\infty |p_k^*(x)|^{r_k} dx < \infty,$$

где $r_k \geq 1$ ($k = 1, 2, \dots, n$).

В классическом случае $n = 1$ неосцилляторность уравнения (1) при $\lambda = 0$, как известно, эквивалентна существованию решения соответствующего уравнения Риккати на некоторой полуоси $[\alpha, \infty)$. В общем случае неосцилляторность уравнения (2) при $\lambda = 0$ эквивалентна существованию решения некоторой нелинейной системы дифференциальных уравнений на интервале $[a, b)$ при некотором a и любом $b > a$.

Для построения этой системы достаточно воспользоваться леммой 1 и теоремой М. Г. Крейна (5) о представимости в случае неотрицательности функционала $\Phi_0[y]$ операции l в виде

$$l = \mu' \mu, \quad (6)$$

где $\mu[y] = y^{(n)} + u_1(x)y^{(n-1)} + \dots + u_n(x)y$, $\mu'[y] = (-1)^n y^{(n)} + \dots + (-1)^{n-1} [u_1(x)y]^{(n-1)} + \dots + u_n(x)y$.

Приравнявая коэффициенты при производных $y^{(k)}$ ($k = 0, 1, \dots, 2n-1$) в обеих частях равенства (6), получим искомую систему дифференциаль-

ных уравнений относительно функций $u_k(x)$ ($k = 1, 2, \dots, n$), которая при $n = 1$ сводится к одному уравнению Риккати

$$u'^2 - u^2 - q(x) = 0. \quad (7)$$

В 1948 г. Н. Адамов ⁽⁶⁾, исследуя уравнение (7), установил * выпуклость множества функций $q(x)$, для которых это уравнение имеет решение на некоторой полуоси $[\alpha, \infty)$ (т. е. для которых уравнение (1) неосцилляторно). Обобщение этого факта на уравнение (2) и ассоциированную с ним нелинейную систему дифференциальных уравнений вытекает непосредственно из леммы 1. Из этой же леммы вытекает, что, если уравнение (2) неосцилляторно, то уравнение с большими коэффициентами также неосцилляторно.

В частном случае уравнения (2) с постоянными коэффициентами $p_k(x) = a_k$ множество K_a точек $Q(a_1, a_2, \dots, a_n)$ n -мерного пространства коэффициентов, соответствующих неосцилляторным при $\lambda = 0$ уравнениям (2), является замыканием множества точек, для которых в последовательности $2n$ первых главных миноров ганкелевой матрицы $\|s_{j+k}\|_{j,k=0}^n$, где $ks_k = s_1\alpha_{k-1} - s_2\alpha_{k-2} + s_3\alpha_{k-3} - \dots \pm s_k$, $\alpha_{2k} = a_k$, $\alpha_{2k+1} = 0$ ($k = 0, 1, \dots, n$) имеется n знакоперемен.

С помощью замены переменных

$$x = \ln t, \quad y = x^{\frac{1-2n}{2}} z \quad (8)$$

функционал $\Phi_0[y]$, соответствующий уравнению (2) с постоянными коэффициентами, приводится к виду

$$\tilde{\Phi}_0[z] = \int_{\alpha'}^{\infty} |z_t^{(n)}|^2 dt + \sum_{k=1}^n \int_{\alpha'}^{\infty} b_k t^{-2k} |z_t^{(n-k)}|^2 dt,$$

где числа b_k являются линейными функциями коэффициентов a_k

$$b_k = \varphi_k(a_1, a_2, \dots, a_k) \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (9)$$

откуда вытекает теорема 3.

Теорема 3. Пусть выпуклое множество K_b есть образ множества K_a , определяемый преобразованием (9), и пусть

$$b'_k = \liminf_{x \rightarrow \infty} p_k(x), \quad b''_k = \limsup_{x \rightarrow \infty} p_k(x) \quad (k = 1, 2, \dots, n).$$

Если $Q(b'_1, b'_2, \dots, b'_n) \in K_b$, то уравнение (2) при $\lambda = 0$ неосцилляторно. Если $Q(b''_1, b''_2, \dots, b''_n) \notin K_b$, то уравнение (2) при $\lambda = 0$ осцилляторно.

В частности, при $n = 1$ множество K_b есть полуось $b_1 \geq -1/4$ (Кнезер); при $n = 2$ множество K_b определяется неравенствами: $b_2 \geq -9/4 b_1 - 9/16$ при $b_1 \geq -5/2$; $b_2 \geq 1/4(2 - b_1)^2$ при $b_1 \leq -5/2$ ⁽³⁾. При $n = 3$ множество K_b есть часть пространства, содержащая первый октант и ограниченная поверхностью $b_1 = \varphi_1(u - 2v)$, $b_2 = \varphi_2(u - 2v, v^2 - 2uv)$, $b_3 = \varphi_3(u - 2v, v^2 - 2uv, uv^2)$, где $u \geq 0$, $v \geq 0$.

С помощью итерации преобразования (8) теорема 3 допускает развитие в направлении, указанном при $n = 1$ Хиллом ⁽⁷⁾.

В частном случае двучленной операции имеет место теорема 4.

Теорема 4. Уравнение (3) неосцилляторно, если

$$q(x) \geq -\alpha_n^2 x^{-2n},$$

и осцилляторно, если при некотором $\delta > 0$

$$q(x) < -(\alpha_n^2 + \delta) x^{-2n},$$

* В предположении периодичности $q(x)$.

где «постоянная Кнезера» α_n^2 определяется формулой $\alpha_n^2 = \frac{(2n-1)!!}{2^n}$.

Первую часть этой теоремы уточняет теорема 5.

Теорема 5. Если при любом $\eta > 0$ выполнено неравенство

$$\int_{M_\eta} x^{2n-1} |q^*(x)| dx < \infty,$$

где M_η есть множество значений x , для которых $x^{2n} |q^*(x)| \geq \alpha_n^2 - \delta$, n уравнение (3) при $\lambda = 0$ неосцилляторно.

Условия теоремы 5, в частности, выполняются, если при некотором $r \geq 1$

$$\int_0^\infty x^{2nr-1} |q^*(x)|^r dx < \infty.$$

При $n = 1$, $r = 1$ отсюда вытекает известный признак неосцилляторности решений уравнения (1) при $\lambda = 0$ (8).

Дальнейшие условия осцилляторности получаются с помощью приемов использованного в заметке автора (26).

Теорема 6. Если функция $q(x)$ удовлетворяет условию

$$\int_0^\infty q(x) dx = -\infty,$$

то уравнение (3) при $\lambda = 0$ осцилляторно (при $n = 1$ в предположении $q(x) \leq 0$ см. (8)).

Теорема 7. Если $q(x) \leq 0$ при больших x и

$$\liminf_{\rho \rightarrow \infty} \rho^{2n-1} \int_\rho^\infty |q(x)| dx > A_n^2,$$

где

$$A_{n+1} = (2n+1)^{-1/2} \left(\sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k \binom{n}{k}}{2n-k+1} \right)^{-1} n!,$$

то уравнение (3) при $\lambda = 0$ осцилляторно.

Вторую часть теоремы 4 уточняет теорема 8.

Теорема 8. Если $q(x) + \alpha_n^2 x^{-2n} \leq 0$ при больших x и

$$\liminf_{\rho \rightarrow \infty} \ln \rho \int_\rho^\infty x^{2n-1} |q(x) + \alpha_n^2 x^{-2n}| dx > B_n^2,$$

где

$$B_n^2 = \frac{n(4n^2-1)}{3 \cdot 4^{n-1}} \sum_{k=1}^n \frac{1}{2k-1} \sum_{k=0}^{2n-2} \frac{(-1)^k \binom{2n-2}{k}}{4n-3-k} \left[\sum_{k=1}^n \frac{(-1)^{k-1} \binom{n-1}{k-1}}{2n-k} \right]^{-2},$$

то уравнение (3) при $\lambda = 0$ осцилляторно.

В последних теоремах можно заменить $\liminf_{\rho \rightarrow \infty}$ на $\lim_{\rho_k \rightarrow \infty}$.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
15 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Левитан, Разложение по собственным функциям, 1950. ² И. М. Глазман, а) Усп. матем. наук, 5, в. 6 (40) (1950); б) ДАН, 80, № 2 (1951). ³ Л. Д. Николенько, ДАН, 114, № 3 (1957). ⁴ И. М. Рапопорт, ДАН, 79, № 1 (1951). ⁵ М. Г. Крейн, Матем. сборн., 2 (44), 6 (1937). ⁶ Н. Адамов, Матем. сборн. 23 (65), 2 (1948). ⁷ E. Hille, Trans. Am. Math. Soc., 64, 234 (1948). ⁸ Р. Белман, Теория устойчивости, ИЛ, 1954.

А. П. ЕРШОВ

О ПРОГРАММИРОВАНИИ АРИФМЕТИЧЕСКИХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 2 VII 1957)

Понятия, используемые без пояснений, взяты из ⁽¹⁾.

1°. Алгоритмы программирования арифметических операторов (ар. оп.) состоят из трех частей.

Первая часть А1 последовательно вырабатывает команды программы ар. оп.

Вторая часть А2 для каждой построенной команды вырабатывает условное число (усл. ч.), обозначающее результат запрограммированной операции, и заменяет им в формуле запрограммированное выражение. При работе А2 производится отождествление вхождений одинаковых выражений в формулу ар. оп. с тем, чтобы не программировать повторно одинаковые выражения (экономия команд).

Третья часть А3 заменяет в построенной программе усл. ч., обозначающие промежуточные результаты, на коды рабочих ячеек (р. яч.). В статье предлагаются новые принципы построения алгоритмов А2 и А3.

2°. Предположения и определения. Программирование ар. оп. производится на трехадресной вычислительной машине для нее же самой. Левые части формул ар. оп. — суперпозиции двухместных и одноместных операций, каждая из которых реализуется одной командой. Каждая команда имеет один двоичный разряд σ , не входящий ни в код операции, ни в адресную часть команды. Алгоритм А1 вырабатывает команды ар. оп. в виде

$$\left[\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline a & b & c & \sigma & \theta \\ \hline \end{array} \right],$$

где θ — код операции, a и b — усл. ч., обозначающие компоненты, а c — усл. ч., обозначающее результат (если θ — одноместная операция, то $b = 0$; $c \neq 0$ только для результативной команды, представляющей собой заключительную команду вычисления формулы ар. оп.; содержимое разряда σ сначала равно 0). Массивом готового оператора (м. г. оп.) называется группа n ячеек с адресами $L + 1, \dots, L + n$, в которых располагаются команды ар. оп., вырабатываемые алгоритмом А1. Массивом результативных команд (м. р. к.) называется группа ячеек, в которых располагаются подряд все результативные команды ар. оп. Условное число 1-го рода обозначает величину или константу, входящую в формулу. Условное число 2-го рода обозначает промежуточный результат при вычислении формулы. Оно вырабатывается алгоритмом А2 и для каждой нерезультативной команды равно адресу этой команды в м. г. оп. Шкалой м. г. оп. называется группа подряд расположенных ячеек памяти со сквозной нумерацией разрядов, при которой s -й разряд шкалы м. г. оп. соответствует ячейке $L + s$ м. г. оп. Аналогичное устройство имеет и шкала усл. ч. 1-го рода. Массивом рабочих ячеек (м. р. яч.) называется группа ячеек с адресами $r + 1, \dots, r + m$, где $r + 1, \dots, r + m$ — коды р. яч.

Массивом готовой программы называется группа ячеек, в которых будет помещаться готовая программа ар. оп. Символ (T) означает содержимое ячейки T .

3°. В существующих способах экономии команд общее время работы алгоритма A2 пропорционально квадрату числа команд в программе ар. оп.

На рис. 1 приводится схема алгоритма A2, позволяющая осуществить экономию команд за время, пропорциональное числу команд в программе ар. оп. Основу предлагаемого алгоритма составляет предположение о том, что существует некоторая целочисленная функция $F = F(\theta, a, b)$ ($L + 1 \leq F \leq L + n$), определенная для любой команды ар. оп.

a	b	c	σ	θ
-----	-----	-----	----------	----------

Работа алгоритма A2 начинается после построения алгоритмом A1 очередной команды K ар. оп. (для простоты описывается алгоритм A2, который не производит экономии результативных команд).

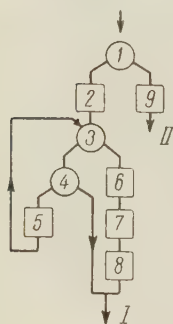


Рис. 1

Оператор 1 исследует, является ли команда K результативной (нет — оператор 2).

Оператор 2 вычисляет для команды K $F(\theta, a, b)$ и направляет результат в ячейку S . Очевидно, что $L + 1 \leq (S) \leq L + n$. Пусть $(S) = L + p$.

Оператор 3 проверяет, равно ли нулю $(L + p)$ (нет — оператор 4).

Оператор 4 проверяет, совпадают ли у команд K и $(L + p)$ коды операции, первые два адреса и разряды c (да — выход I).

Оператор 5 увеличивает p на единицу, если $p < n$, и ставит в ячейку S $L + 1$, если $p = n$.

Операторы 6 — 8 работают, если команда K не сэкономилась.

Оператор 6 исследует усл. ч. из адресной части команды K . Если среди них есть усл. ч. 1-го рода, в соответствующие разряды шкалы усл. ч. 1-го рода и в p -й разряд шкалы м. г. оп. ставятся единицы (перед началом программирования ар. оп. во всех разрядах обеих шкал стоят нули).

Оператор 7 вычисляет для команды K некоторые величины, необходимые для работы алгоритма A3 (см. 5°).

Оператор 8 направляет команду K в ячейку $L + p$.

Оператор 9 работает, если K — результативная команда ($c \neq 0$). Если в разряде шкалы усл. ч. 1-го рода, соответствующем усл. ч. c , стоит единица, то с помощью шкалы м. г. оп. просматриваются команды м. г. оп., содержащие усл. ч. 1-го рода. Команды, содержащие усл. ч. c , отмечаются единицей в разряде σ . Вследствие этого при работе оператора 4 ни одна из команд, содержащих усл. ч. c в адресной части и построенных после K , не совпадет ни с одной из команд, построенных раньше K . Затем K передается в очередную свободную ячейку м. р. к.

Схема A2 имеет два выхода I и II. При выходе I в ячейке S получается усл. ч. 2-го рода, обозначающее результат построенной нерезультативной команды. Выход II соответствует результативной команде.

4°. Длительность работы A2 определяется числом повторений операторов 3—5. Это число зависит от распределения значений $F(\theta, a, b)$ в отрезке $[L + 1, L + n]$. (Заметим, что обычные алгоритмы экономии команд соответствуют $F(\theta, a, b) \equiv L + 1$.) Очевидно, наиболее благоприятен случай равномерного распределения значений $F(\theta, a, b)$ на $[L + 1, L + n]$ при случайном составе формул ар. оп. В этом случае можно вычислять математическое ожидание φ числа повторений операторов 3—5 как функцию числа команд k строящейся программы и количества ячеек n .

в м. г. оп. ($\varphi = \varphi_n(k)$). Вывод аналитических оценок оказался затруднительным, и значения $\varphi_n(k)$ были вычислены методом Монте-Карло. На рис. 2 приведены полученные кривые $\lg_{10} \varphi_n(k)$ для $n = 150$ (50) 450. Для сравнения приведены кривые $\lg_{10} k$ и $\lg_{10} (k^2/2)$. Из анализа полученных результатов следует, что практически для всех n , если м. г. оп. не менее чем в полтора раза превышает число команд в ар. оп., на каждую команду ар. оп. будет приходиться в среднем не более одного выполнения операторов 3—5.

Простота вычисления и достаточно хорошая равномерность распределения значений — единственные критерии, ограничивающие выбор $F(\theta, a, b)$.

Для фактического построения $F(\theta, a, b)$ целесообразно пользоваться методами получения равномерно распределенных псевдослучайных чисел. Большое значение для удачного подбора $F(\theta, a, b)$ имеет исследование статистической структуры формул программируемых ар. оп.

5°. Между операциями, входящими в формулу ар. оп., имеются определенные отношения порядка их выполнения. Эти отношения задаются правилом, что для любой операции формулы сначала вычисляются ее компоненты, и только затем сама операция. Поэтому формулу можно рассматривать как полуупорядоченное множество входящих в нее операций. При построении программы вычисления формулы происходит упорядочение операций, вызываемое последовательным расположением команд в программе, вследствие чего задачу программирования формулы можно поставить как задачу упорядочения операций формулы с сохранением заданной полуупорядоченности. Очевидно, что от способа упорядочения операций формулы зависит количество р. яч., требуемых для ее вычисления. Например, для вычисления формулы

$$ab + (cd - ef(gh + ij(kl - mn))) \Rightarrow y$$

при выполнении действий слева направо потребуется 7 р. яч., в то время как если начать вычисления с внутренней скобки, потребуется всего 2 р. яч. В связи с этим возникает проблема: найти такое допустимое упорядочение операций формулы, при котором для ее вычисления потребуется минимальное количество р. яч.

Поставленная проблема частично решается с помощью алгоритма АЗ упорядочения операций формулы, схема которого приведена на рис. 3. Подготовкой к работе алгоритма АЗ является вычисление оператором 7 алгоритма А2 для каждой нерезультативной команды K двух целочисленных функций, значения которых ставятся в третий адрес команды перед

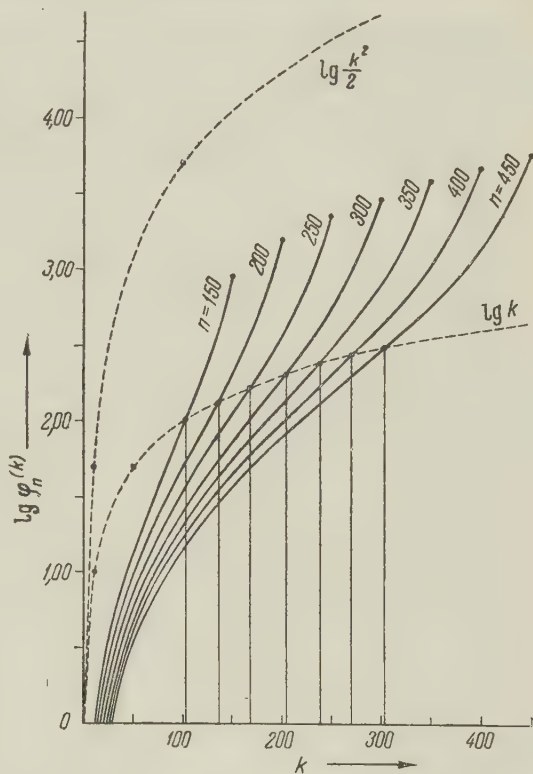


Рис. 2

передачей ее в м. г. оп. Первая функция — функция порядка $P(K)$ — задается индуктивным определением:

А) Если команда K не содержит усл. ч. 2-го рода, то $P(K) = 1$.

В₁) Если в одном адресе команды K находится усл. ч. 2-го рода, обозначающее результат команды K_1 , то $P(K) = P(K_1)$.

В₂) Если в первом и втором адресах команды K находятся усл. ч. 2-го рода, обозначающие результаты команд K_1 и K_2 , то

$$P(K) = \begin{cases} \max \{P(K_1) P(K_2)\}, & \text{если } P(K_1) \neq P(K_2); \\ P(K_1) + 1, & \text{если } P(K_1) = P(K_2). \end{cases}$$

Вторая функция — счетчик вхождений — вычисляется следующим образом. При передаче команды K в м. г. оп. ее счетчик вхождений равен 0. Если затем в м. г. оп. будет передаваться команда K' , содержащая усл. ч., обозначающее результат команды K , к счетчику вхождений команды K прибавляется 1.

Алгоритм АЗ начинается после окончания работы А1 и А2.

Оператор 1 передает в ячейку R очередную результативную команду ар. оп., начиная с последней ячейки м. р. к. Пусть в R находится команда K .

Оператор 2 заменяет в K усл. ч. 2-го рода на коды р. яч. Если в K входит усл. ч. 2-го рода $L + s$, исследуется содержимое ячейки $L + s$. Команда K' из $L + s$ передается в первую свободную ячейку м. р. яч. В $L + s$ команда K' заменяется адресом $r + i$, указывающим, куда была передана K' . Если же K' при обработке одной из предыдущих команд ар. оп. уже заменена адресом $r + i$, вычитается 1 из счетчика вхождений команды K' , находящейся в $r + i$. В K усл. ч. $L + s$ заменяется кодом $r + i$ р. яч. Если в K входят 2 усл. ч. 2-го рода $L + s_1$ и $L + s_2$, причем в ячейках $L + s_1$ и $L + s_2$ стоят команды K_1 и K_2 , в м. р. яч. сначала передается та из команд K_1, K_2 , для которой значение функции порядка больше.

Оператор 3 передает K в очередную ячейку массива готовой программы, начиная с последней ячейки.

Оператор 4, просматривая с конца м. р. яч., находит первую команду со счетчиком вхождений, равным 1. Если такой команды в м. р. яч. не окажется или если в м. р. яч. нет ни одной команды, управление передается на оператор 6.

Оператор 5 передает найденную команду из ячейки $r + j$ в R , ставит $r + j$ в третий адрес этой команды и затем очищает ячейку $r + j$.

Оператор 6 передает управление на оператор 1, если еще не все команды переданы из м. р. к.

Для ар. оп., у которых счетчик вхождений каждой команды равен 1, описанный алгоритм полностью решает проблему наивыгоднейшего упорядочения. Это следует из следующих двух утверждений, справедливых при указанных выше ограничениях:

1. В целях минимального расхода рабочих ячеек для любой двухместной операции нужно первой вычислять ту из ее компонент, у которой больше минимум числа р. яч., необходимых для ее вычисления.

2. Для каждой команды ее функция порядка равна минимальному количеству р. яч., потребных для вычисления выражения, в котором последняя операция реализуется данной командой.



Рис. 3

Н. М. КОРОБОВ

О НУЛЯХ ФУНКЦИИ $\zeta(s)$

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 27 VIII 1957)

В настоящей работе приводятся новые оценки рациональных тригонометрических сумм и даются приложения этих оценок к теории дзета-функции Римана и к вопросу о распределении простых чисел. Для дзета-функции получается уточнение оценки $|\zeta(s)|$ и улучшение границы действительной части нулей $\zeta(s)$. В вопросе о распределении простых чисел достигается соответствующее улучшение оценки модуля разности $\pi(x) - \text{li } x$.

Пусть q, a_1, \dots, a_{n+1} — целые, $(q, a_{n+1}) = 1$ и $1 < n < p_1 - 1$, где p_1 — наименьший простой делитель числа q . Тогда справедлива следующая теорема.

Теорема 1. *Каково бы ни было фиксированное ε ($0 < \varepsilon \leq 0,5$), существуют абсолютная константа C и константа $\alpha = \alpha(\varepsilon)$ такие, что для $P = q^{1/r}$ на интервале $n + \varepsilon \leq r \leq n + 1 - \varepsilon$ выполняется оценка*

$$\left| \sum_{x=1}^P e^{2\pi i \frac{a_1 x + \dots + a_{n+1} x^{n+1}}{q}} \right| < C P^{1 - \frac{\alpha}{(n \ln n)^{2,5}}}. \quad (1)$$

Оценка (1) на интервале $n + \varepsilon \leq r \leq n + 1 - \varepsilon$ представляет собой усиление результата, указанного в моей работе (1). Доказательство теоремы, как и в работе (1), основано на сочетании метода И. М. Виноградова с новым подходом к оценкам тригонометрических сумм, при котором существенно используется рациональность рассматриваемых сумм.

Теорема 2. *При $|t| \rightarrow \infty$ для всякого фиксированного $\varepsilon > 0$ справедлива оценка*

$$\zeta(1 + it) = O\{(\ln |t|)^{s/r + \varepsilon}\}.$$

Доказательство теоремы основано на сведениях вопроса об оценке сумм вида $\sum_{x=Q+1}^{Q+P} x^{ti}$ к оценкам рациональных тригонометрических сумм, удовлетворяющих условиям теоремы 1.

Из теоремы 2 обычным путем (2, 3) получаем следующие утверждения:

Теорема 3. *Для всякого фиксированного $\varepsilon > 0$ существует положительная константа $A = A(\varepsilon)$ такая, что в области*

$$\sigma \geq 1 - \frac{A}{(\ln |t|)^{s/r + \varepsilon}}$$

функция $\zeta(\sigma + it)$ не имеет нулей.

Теорема 4. *Для всякого фиксированного $\varepsilon > 0$ существует положи-*

тельная константа $a = a(\epsilon)$ такая, что при $x \rightarrow \infty$ выполняется равенство

$$\pi(x) = \text{li } x + O(xe^{-a\{\ln x\}^{1/2-\epsilon}}).$$

З а м е ч а н и е. Используя результаты теоремы 1, можно получить аналогичное уточнение оценок в ряде других вопросов, в частности, в вопросах о границе действительной части нулей L -функций Дирихле и остаточном члене в формуле для числа простых чисел $p \leq x$, принадлежащих заданной арифметической прогрессии.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
26 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Коробов, ДАН, 118, № 2 (1958). ² Е. К. Титчмарш, Теория дзета-функции Римана, ИЛ, 1953. ³ А. Е. Ингам, Распределение простых чисел, М.—Л., 1953.

Е. Х. КОСТЮКОВИЧ

О СХОДИМОСТИ МЕТОДА ПРЯМЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМАХ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ К РЕШЕНИЮ НЕКОТОРЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 15 VII 1957)

В литературе по методу прямых ⁽¹⁾ неоднократно отмечалась возможность его применения к решению краевых задач на плоскости для непрямоугольных областей, однако фактически вопрос о сходимости метода рассматривался только для прямоугольника ⁽²⁻⁴⁾. Оказывается, что для непрямоугольных областей известная схема применения метода прямых ⁽¹⁾ не является вполне корректной.

Целью данной заметки является указание на трудности в применении прежней схемы метода для непрямоугольных контуров и, в связи с этим, рассмотрение новой схемы, свободной от этих трудностей.

Пусть, например, требуется решить задачу Дирихле для уравнения Лапласа

$$U_{xx} + U_{yy} = 0$$

для области, ограниченной контуром

$$y = Y_1, \quad y = Y_2, \quad Y_1 < Y_2; \quad x = \varphi_1(y), \quad x = \varphi_2(y), \quad \varphi_1 < \varphi_2, \quad (1)$$

где $\varphi_1(y)$ и $\varphi_2(y)$ определены и непрерывны при $Y_1 \leq y \leq Y_2$.

Согласно прежней схеме, приближенное значение решения задачи Дирихле следует искать на прямых $y = y_k = Y_1 + kh$ ($k = 1, 2, \dots, n$), где $h = \frac{Y_2 - Y_1}{n + 1}$, из решения следующей краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$V_k''(x) = \frac{1}{h^2} [V_{k-1}(x) - 2V_k(x) + V_{k+1}(x)] = 0; \quad (2)$$

$$V_k[\varphi_1(y_k)] = U[\varphi_1(y_k), y_k]; \quad V_k[\varphi_2(y_k)] = U[\varphi_2(y_k), y_k] \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (3)$$

причем $V_0(x) = U(x, Y_1)$, $V_{n+1}(x) = U(x, Y_2)$.

Рассмотрим для определенности контур вида (1), у которого $\varphi_1(y) \equiv 0$, $\varphi_2(y)$ монотонно возрастает. Тогда, решая систему (2) на отрезке $[0, \varphi_2(Y_2)]$, мы приходим к необходимости каким-то неизвестным образом продолжить функцию $U(x, Y_1)$ на отрезок $[\varphi_2(Y_1), \varphi_2(Y_2)]$ по прямой $y = Y_1$. Если же решать систему (2) на отрезке $[0, \varphi_2(Y_1)]$, то неизвестно, какое краевое условие полагать на прямой $x = \varphi_2(Y_1)$ ($Y_1 \leq y \leq Y_2$).

Пусть в общем случае проблема продолжения функций $U(x, Y_1)$ и $U(x, Y_2)$ на прямых $y = Y_1$ и $y = Y_2$ каким-то подходящим образом решена. При этом предположении возникают уже другие затруднения. Подробное рассмотрение различных конкретных примеров приводит к следующим результатам:

1) Существуют контуры вида (1), для которых задача (2), (3) при некоторых n может оказаться неразрешимой. Такими контурами могут

быть контуры, у которых отрезки $[\varphi_1(Y_1), \varphi_2(Y_1)]$ и $[\varphi_1(Y_2), \varphi_2(Y_2)]$ не имеют пересечений ($n=2$); контуры, симметричные относительно осей OY ($n=4$), симметричные относительно обеих осей координат ($n=9$); прямоугольные или равнобедренные трапеции ($n=5$). (Значения n в скобках являются минимальными, при которых задача (2), (3) уже может оказаться неразрешимой.)

2) Для любого числа N всегда найдется такой контур вида (1), что для него при некоторых $n > N$ задача (2), (3) может оказаться неразрешимой.

Рассмотрим совокупность всех контуров вида (1), состоящих из линий $y=0$, $y=1$, $x=\varphi_1(y) \equiv 0$, $x=\varphi_2(y)$. Каждый контур совокупности вполне характеризуется уравнением своей боковой кривой $x=\varphi_2(y) > 0$.

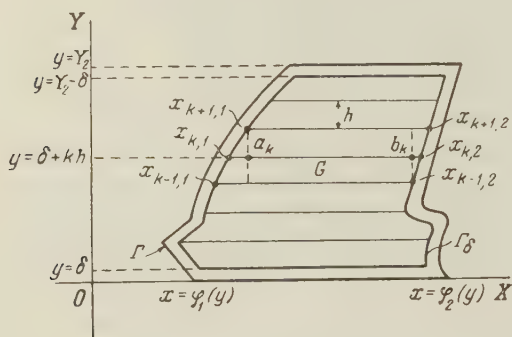


Рис. 1

Поэтому будем под словом «контур» подразумевать только эту боковую кривую. Тогда множество всех контуров этой совокупности можно представить как часть метрического пространства $C(0, 1)$, определенную условием $\varphi_2(y) > 0$ ($0 \leq y \leq 1$). Обозначив его через C , а множество всех тех контуров из C , для которых хотя бы при одном n задача (2), (3) может не иметь решения, — через E , укажем на следующий результат: множество $E \subset C$ является множеством

первой категории. Этот результат показывает, что почти для всех контуров задача (2), (3) имеет решение при всех n . Тем не менее, на пока не известен ни один конкретный контур (кроме прямоугольного), для которого это обстоятельство имело бы место.

Ввиду описанных затруднений представляется целесообразным рассмотреть другую схему применения метода прямых для решения краевых задач. Эта новая схема по идее близка к известной схеме И. Г. Петровского решения задачи Дирихле для уравнения Лапласа методом сеток (5).

Для примера будем искать приближенное решение задачи Дирихле для уравнения Лапласа $U_{xx} + U_{yy} = 0$ в области G , ограниченной следующим контуром Γ вида (1): $y=Y_1=0$, $y=Y_2$, $x=\varphi_1(y)$, $x=\varphi_2(y)$. Построим контур Γ_δ также вида (1), составленный из линий $y=\delta$, $y=Y_2-\delta$, $x=\varphi_1(y)+\delta$, $x=\varphi_2(y)-\delta$ при $\delta \leq y \leq Y_2-\delta$, где δ достаточно мало.

Будем через $y=y_k$ обозначать прямые $y=\delta+kh$ ($k=1, 2, \dots, n$), где $h = \frac{Y_2-2\delta}{n+1}$. Обозначим как точки пересечения прямых $y=y_k$ с кривой контура Γ_δ , так и их абсциссы через $x_{k,1}$ и $x_{k,2}$ и далее, где это понадобится, будем ради краткости сами точки обозначать так же, как их абсциссы.

Будем рассматривать и решать k -е уравнение системы (2) только на общей части $[a_k, b_k]$ отрезков $[x_{k-1,1}, x_{k-1,2}]$, $[x_{k,1}, x_{k,2}]$ и $[x_{k+1,1}, x_{k+1,2}]$ (сделав предварительно h достаточно малым, чтобы пересечение каждого из трех упомянутых отрезков было отрезком) (рис. 1).

Краевые условия для функций $V_k(x)$ задаем следующим образом: полагаем

$$V_k(x) \equiv U[\varphi_1(y_k), y_k] \quad \text{при } x_{k,1} \leq x \leq a_k;$$

$$V_k(x) \equiv U[\varphi_2(y_k), y_k] \quad \text{при } b_k \leq x \leq x_{k,2} \\ (k=1, 2, \dots, n).$$

Решение задачи (4) для системы (2) при фиксированном n ищем методом последовательных приближений, принимая за первое приближение $V_k^{(1)}(x)$, например, кусочно-линейные на $[x_{k,1}, x_{k,2}]$ функции, принимающие при $a_k \leq x \leq b_k$ значения

$$V_k^{(1)}(x) = \frac{V_k(a_k) - V_k(b_k)}{a_k - b_k} (x - a_k) + V_k(a_k) \quad (k = 1, 2, \dots, n);$$

а второе приближение $V_k^{(2)}(x)$ — решение задачи (4) для системы

$$V_k''(x) + \frac{1}{h^2} [V_{k-1}(x) - 2V_k(x) + V_{k+1}^{(1)}(x)] = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

учитывая все время, что $V_0(x) = U(x, 0)$, $V_{n+1}(x) = U(x, Y_2)$ и т. д.

Возможны и другие варианты метода итераций для решения задачи (2),

(4). В пределе получаем систему функций $V_k(x) = \lim_{i \rightarrow \infty} V_k^{(i)}(x) \quad (k = 1, 2, \dots, n)$,

дающую решение задачи (2), (4).

Обозначим через $V_k^h(x)$ значение $V_k(x)$ при данном h . Тогда при соответствующем выборе $h = h(\delta)$ ($\lim_{\delta \rightarrow +0} h(\delta) = +0$) имеет место соотношение

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \max_k \max_x |U(x, \delta + kh) - V_k^h(x)| = 0$$

$$\left(0 \leq k \leq \frac{Y_2 - 2\delta}{h}; x_{k,1} \leq x \leq x_{k,2} \right), \quad (5)$$

и обосновывается сходимость данной схемы применения метода прямых. При доказательстве равенства (5) предполагается, что точное решение $U(x, y)$ имеет в G непрерывные производные по y до третьего порядка включительно. Если потребовать от U_{yyy} равномерной непрерывности в G , то конструкцию можно осуществлять сразу в G , без построения внутреннего контура Γ_δ . Описанную схему с небольшими изменениями можно применять при решении первой краевой задачи для эллиптических уравнений вида

$$A(x, y) U_{xx} + B(x, y) U_{yy} + C(x, y) U + D(x, y) = 0$$

при условии, что $AB > 0$, $AC \leq 0$ в G , причем данная область предполагается ограниченной произвольным контуром (не обязательно с прямыми, параллельными оси OX ; функции $\varphi_1(y)$ и $\varphi_2(y)$ могут быть разрывны или неоднозначны), а также для параболических уравнений вида

$$U_t = A(x, t) U_{xx} + B(x, t) U_x + C(x, t) U + D(x, t)$$

в случае, если область G ограничена контуром вида (1).

Схему, несколько более видоизмененную, можно применить к решению некоторых смешанных задач, для гиперболических систем типа

$$U_{it} - \lambda_i(x, t) U_{ix} = \sum_{j=1}^n a_{ij}(x, t) U_j + f_i(x, t) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

в области $0 \leq x \leq l$, $0 \leq t \leq T$ ($0 < l$; $T > 0$) при нахождении как классических, так и обобщенных решений.

В заключение выражаю благодарность проф. А. Д. Мышкису, под руководством которого выполнена настоящая работа.

Гродненский государственный
педагогический институт

Поступило
16 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Г. Михлин, Прямые методы в математической физике, 1950. ² E. Rother, Math. Ann., 102, H. 4/5 (1929). ³ К. С. Юнусов, Уч. зап. Казанск. гос. пед. инст., в. 10, (1955). ⁴ Б. М. Будак, ДАН, 109, № 1 (1956). ⁵ И. Г. Петровский, Лекции об уравнениях с частными производными, 1953.

Я. Л. КРЕЙНИН

О СОВЕРШЕННЫХ КОМПАКТНЫХ ЯДРАХ МНОЖЕСТВ,
ЭФФЕКТИВНО ОТЛИЧНЫХ ОТ ВСЕХ Φ -МНОЖЕСТВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 5 VII 1957)

Известен ряд фундаментальных проблем дескриптивной теории множеств, исследование которых привело к границам применимости теоретико-множественных принципов. Среди этих проблем укажем на континуум-проблему и на проблему существования совершенного компактного ядра в проективных множествах.

Относительно первой из этих проблем К. Гёдель доказал, что континуум-гипотеза Кантора не противоречит системе аксиом теории множеств. Что касается второй проблемы, то, как показал П. С. Новиков, утверждение о существовании совершенного компактного ядра в проективных множествах не выводимо логически из теоретико-множественных принципов. Но так как вопрос о противоположных утверждениях не решен, то предположение Н. Н. Лузина о неразрешимости указанных выше проблем дескриптивной теории множеств еще не подтверждено.

При таком положении вещей представляет интерес рассмотрение тех же проблем дескриптивной теории множеств в постановке, ограниченной при помощи понятия эффективного отличия, принадлежащего П. С. Новикову⁽¹⁻³⁾. П. С. Новиков доказал, что континуум-проблема в ее эффективно-ограниченной постановке разрешается в сторону подтверждения гипотезы Кантора. Но, как показано в⁽³⁾ и в настоящей статье, предложение о существовании совершенного компактного ядра в множествах T_Φ эффективно отличных от проективных множеств, выводимо из теоретико-множественных принципов.

Здесь мы рассматриваем этот результат для весьма обширного класса $\delta\sigma$ -операций Φ , который включает все операции, доставляющие B -множества, C -множества, проективные множества каждого данного класса (в п. 1 — начиная с F_σ , а в п. 2 — начиная с $F_{\sigma\delta}$). При этом даже не требуется, чтобы T_Φ было дополнением к некоторому Φ -множеству. Кроме того, дополнения ST_Φ содержат совершенные компактные ядра. Изложение опирается на § 4⁽³⁾.

1°. Под Φ в этом пункте подразумевается произвольная $\delta\sigma$ -операция, обладающая следующим свойством (τ): каково бы ни было число n_0 , существует такая (конечная или бесконечная) цепь $\{n_1, n_2, \dots\}$ операций Φ , что $n_0 < n_1 < n_2 < \dots$.

R — произвольное метрическое пространство, в котором существуют множества, эффективно отличные от всех Φ -множеств (⁽³⁾, § 6).

Теорема 1. Пусть множество T ($T \subset R$) эффективно отлично от всех Φ -множеств пространства R . Каково бы ни было Φ -множество M , $M \subset T$, существует такой дисконтинуум D , который содержится в T и не пересекается с M : $D \subset T \cdot (R - M)$.

Доказательство. Пусть $M \cdot Z = M_0 = \Phi \{F_n^0\}$, где $\{F_n^0\} \in \text{Pt}(Z)$, пусть $\gamma \{F_n^0\} = x_0$. Тогда $x_0 \in T \cdot CM_0 + CT \cdot M_0 = T \cdot CM_0$. Обозначая

$F_n^0 + \langle x_0 \rangle = F_n^1$ и $\vee \{F_n^1\} = x_1$, мы получим $\Phi \{F_n^1\} = \Phi \{F_n^0\} + \langle x_0 \rangle \subset T$, $x_1 \in T \cdot C\Phi \{F_n^1\}$, $x_0 \neq x_1$.

Окружаем точки x_0 и x_1 такими ε -окрестностями соответственно S_0 и S_1 , что $\varepsilon < 1/2$ и $\bar{S}_0 \cdot \bar{S}_1 = 0$. Из непрерывности \vee на $Pt(Z)$ вытекает существование такого числа q_1 , что $\vee \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}; Q_1, Q_2, \dots, Q_n, \dots\} \in S_{t_1}$ ($t_1 = 0, 1$), какова бы ни была точка $\{Q_n\} \in Pt(Z)$. Вводим далее обозначения: $F_n^{t_1,0} = F_n^0$, $\vee \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, F_{q_1+1}^{t_1}, F_{q_1+2}^{t_1}, \dots, F_n^{t_1}, \dots\} = x_{t_1,0}$, $F_n^{t_1,1} = F_n^{t_1,0} + \langle x_{t_1,0} \rangle$, $\vee \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, F_{q_1+1}^{t_1,1}, F_{q_1+2}^{t_1,1}, \dots, F_n^{t_1,1}, \dots\} = x_{t_1,1}$.

Отсюда, в силу свойств функции \vee и свойства (г) операции Φ , получаем: $x_{t_1,1} \in T \cdot C\Phi \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, F_{q_1+1}^{t_1,1}, F_{q_1+2}^{t_1,1}, \dots, F_n^{t_1,1}, \dots\}$ $x_{t_1,0} \in \Phi \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, F_{q_1+1}^{t_1,1}, F_{q_1+2}^{t_1,1}, \dots, F_n^{t_1,1}, \dots\}$, $x_{t_1,0} \neq x_{t_1,1}$. Это позволяет окружить $x_{t_1,0}$ и $x_{t_1,1}$ такими ε -окрестностями соответственно $S_{t_1,0}$ и $S_{t_1,1}$, что $S_{t_1,2} \subset S_{t_1}$, $\bar{S}_{t_1,0} \cdot \bar{S}_{t_1,1} = 0$, $\varepsilon < 1/4$.

Допустим теперь, что для $m \geq 2$: 1) построены целые числа q_0, q_1, \dots, q_{m-1} , причем $q_0 = 0 < q_1 < \dots < q_{m-1}$; 2) для каждого из кортежей $t_1, t_1 t_2, \dots, t_1 t_2 \dots t_m$ ($t_1, t_2, \dots, t_m = 0; 1$) построены замкнутые множества $F_n^{t_1}, F_n^{t_1 t_2}, \dots, F_n^{t_1 \dots t_m}$ ($n = 1, 2, \dots$), причем $F_n^0 \subseteq F_n^{t_1 \dots t_m}$ и $\Phi \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, F_{q_1+1}^{t_1 t_2}, \dots, F_{q_2}^{t_1 t_2}, \dots; F_{q_{m-2}+1}^{t_1 \dots t_{m-1}}, \dots, F_{q_{m-1}}^{t_1 \dots t_{m-1}}, F_{q_{m-1}+1}^{t_1 \dots t_m}, \dots\} \subset T$; 3) точки $x_{t_1 \dots t_m} = \vee \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, F_{q_1+1}^{t_1 t_2}, \dots, F_{q_2}^{t_1 t_2}, \dots; F_{q_{m-2}+1}^{t_1 \dots t_{m-1}}, \dots, F_{q_{m-1}}^{t_1 \dots t_{m-1}}, F_{q_{m-1}+1}^{t_1 \dots t_m}, \dots, F_n^{t_1 \dots t_m}\}, \dots\}$ различны для различных кортежей $t_1 t_2 \dots t_m$; 4) точки $x_{t_1 t_2 \dots t_m}$ окружены ε -окрестностями $S_{t_1 t_2 \dots t_m}$, причем $\varepsilon < (1/2)^n$ и замыкания этих окрестностей попарно не пересекаются.

Из непрерывности \vee на $Pt(Z)$ вытекает существование такого числа q_m , $q_m > q_{m-1}$, что $\vee \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, \dots; F_{q_{m-1}+1}^{t_1 \dots t_{m-1}}, \dots, F_{q_m}^{t_1 \dots t_m}, Q_1, Q_2, \dots, Q_n, \dots\} \in S_{t_1 t_2 \dots t_m}$, какова бы ни была точка $\{Q_n\} \in Pt(Z)$.

Введем обозначения: $F_n^{t_1 \dots t_m 0} = F_n^{t_1 \dots t_{m-1} 0}$, $\vee \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, \dots; F_{q_{m-1}+1}^{t_1 \dots t_{m-1}}, \dots, F_{q_m}^{t_1 \dots t_m}, F_{q_m+1}^{t_1 \dots t_m 0}, \dots, F_n^{t_1 \dots t_m 0}, \dots\} = x_{t_1 \dots t_m 0}$; $F_n^{t_1 \dots t_m 1} = F_n^{t_1 \dots t_m 0} + \langle x_{t_1 \dots t_m 0} \rangle$; $\vee \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, \dots; F_{q_{m-1}+1}^{t_1 \dots t_{m-1}}, \dots, F_{q_m}^{t_1 \dots t_m}, F_{q_m+1}^{t_1 \dots t_m 1}, \dots, F_n^{t_1 \dots t_m 1}, \dots\} = x_{t_1 \dots t_m 1}$.

Легко видеть, что $x_{t_1 \dots t_m t_{m+1}} \in T \cdot S_{t_1 \dots t_m t_{m+1}}$; $F_n^0 \subseteq F_n^{t_1 \dots t_{m+1}}$, $x_{t_1 \dots t_{m+1}} \in \bar{S}_{t_1 \dots t_{m+1}}$; $x_{t_1 \dots t_m 0} \in \Phi \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, \dots; F_{q_{m-1}+1}^{t_1 \dots t_{m-1}}, \dots, F_{q_m}^{t_1 \dots t_m}, F_{q_m+1}^{t_1 \dots t_m 1}, \dots, F_n^{t_1 \dots t_m 1}, \dots\}$; $x_{t_1 \dots t_m 0} \neq x_{t_1 \dots t_m 1}$.

Строим такие ε -окрестности $S_{t_1 \dots t_m 0}$ и $S_{t_1 \dots t_m 1}$, $\varepsilon < (1/2)^{m+1}$, соответственно точек $x_{t_1 \dots t_m 0}$ и $x_{t_1 \dots t_m 1}$, что $S_{t_1 \dots t_m t_{m+1}} \subset S_{t_1 \dots t_m}$, $\bar{S}_{t_1 \dots t_m 0} \cdot \bar{S}_{t_1 \dots t_m 1} = 0$.

Индуктивно описанный здесь процесс дает нам для любого k точки $x_{t_1 \dots t_k}$, их ε -окрестности $S_{t_1 \dots t_k}$ и замкнутые множества $F_n^{t_1 \dots t_k}$. Их свойства показывают, что для любой последовательности $t_1, t_2, \dots, t_k, \dots$

$$\prod_{k=1}^{\infty} \bar{S}_{t_1 \dots t_k} = \vee \{F_1^{t_1}, \dots, F_{q_1}^{t_1}, \dots; F_{q_{k-1}+1}^{t_1 \dots t_{k-1}}, \dots, F_{q_k}^{t_1 \dots t_k}, F_{q_k+1}^{t_1 \dots t_k+1}, \dots, F_{q_k+1}^{t_1 \dots t_k+1}, \dots\}$$

и что, следовательно, множество $D = \sum_{t_1 t_2 \dots t_k \dots} \prod_{k=1}^{\infty} \bar{S}_{t_1 \dots t_k}$ есть дисконтинуум,

причем $D \subset T \cdot CM$. Теорема доказана.

2°. Здесь под Φ будет подразумеваться δs -операция, все цепи которой бесконечны и которая обладает следующим свойством (ω): каковы бы ни были последовательности множеств $\{Q_{m1}\}, \{Q_{m2}\}, \dots, \{Q_{mk}\}, \dots$, имеет место $\Phi \{\Phi_1 \{Q_{m1}\}, \Phi_1 \{Q_{m2}\}, \dots, \Phi_1 \{Q_{mk}\}, \dots\} = \Phi \{Q_1, Q_2, \dots, Q_n, \dots\}$, где последовательность $\{Q_1, Q_2, \dots, Q_n, \dots\}$ получена в результате

расположения последовательностей множеств $\{Q_{m1}\}, \{Q_{m2}\}, \dots, \{Q_{mk}\}, \dots$ в одну последовательность тех же множеств с помощью некоторого взаимно-однозначного отображения $n = \varphi(mk)$ совокупности все пар (mk) натуральных чисел на натуральный ряд $\{n\}$. Через Φ обозначена операция счетного суммирования. Примем при этом обозначения: $\Phi\{\{Q_{m1}\}, \{Q_{m2}\}, \dots, \{Q_{mk}\}, \dots\} = \Phi\{\Phi_1\{Q_{m1}\}, \Phi_1\{Q_{m2}\}, \dots, \Phi_1\{Q_{mk}\}, \dots\}$ если $Q_{mk} \in F(Z)$, то $\nu\{\{Q_{m1}\}, \dots, \{Q_{mk}\}, \dots\} = \nu\{Q_1, Q_2, \dots, Q_n, \dots\}$.

R будет означать в этом пункте метрическое пространство, в котором разность двух замкнутых множеств есть F_σ -множество (например, R — пространство со счетной базой). Из этого следует, что, вычитая из F_σ -множества $\Phi_1\{F_n^0\}$ пространства R замкнутое множество F , мы получим F_σ -множество: $\Phi_1\{F_n^0\} - F = \Phi_1\{F_n^1\}$.

Теорема 2. Если множество T пространства R эффективно отлично от всех Φ -множеств этого пространства, то всякое Φ -множество N , объемлющее T , содержит в себе такой дисконтинуум D , который не пересекается с T : $D \subset N \cdot (R - T)$.

Пусть $T \cdot Z = Y$, $N \cdot Z = N_0 = \Phi\{F_n^0\}$, где $\{F_n^0\} \in \text{Pt}(Z)$. Множество N_0 эффективно отлично от всех Φ -множеств пространства Z (³), стр. 136). С помощью отображения $\varphi(mk) = n$ представляем $\Phi\{F_1^0, \dots, F_n^0, \dots\}$ в виде $\Phi\{\{F_{m1}^0\}, \dots, \{F_{mk}^0\}, \dots\}$ вводим обозначения: $\nu\{\{F_{m1}^0\}, \dots, \{F_{mk}^0\}, \dots\} = x_0$, $\Phi_1\{F_{mk}^0\} - \langle x_0 \rangle = \Phi_1\{F_{mk}^1\}$; $\nu\{\{F_{m1}^1\}, \dots, \{F_{mk}^1\}, \dots\} = x_1$.

Дальнейшее построение доказательства не представляет труда и проводится аналогично п. 1°. Различие в построении точек $x_{t_1 \dots t_p}$ состоит лишь в том, что вместо равенства $F_n^{t_1 \dots t_p 1} = F_n^{t_1 \dots t_p 0} + \langle x_{t_1 \dots t_p 0} \rangle$ (п. 1°) имеет место равенство $\Phi_1\{F_{mk}^{t_1 \dots t_p 1}\} = \Phi_1\{F_{mk}^{t_1 \dots t_p 0}\} - \langle x_{t_1 \dots t_p 0} \rangle$.

Мы придем в конце построения к искомому дисконтинууму $D = \sum_{t_1, t_2, \dots, t_p} \prod_{p=1}^{\infty} \bar{S}_{t_1 \dots t_p}$, все точки которого — точки вида $\nu\{\{F_{m1}^{t_1}\}, \dots, \{F_{mq_1}^{t_1}\}, \dots, \{F_{mq_1+1}^{t_1}\}, \dots, \{F_{mq_2}^{t_2}\}, \dots, \{F_{mq_2+1}^{t_2}\}, \dots, \{F_{mq_{p-1}}^{t_{p-1}}\}, \dots, \{F_{mq_{p-1}+1}^{t_{p-1}}\}, \dots, \{F_{mq_p}^{t_p}\}, \dots\}$.

3°. Считая, что Φ — произвольная δs -операция, положим, что T ($T \subset R$) эффективно отлично от всех Φ -множеств пространства R . Пусть при этом K есть образ множества $\text{Pt}(Z)$ при отображении ν , причем он совпадает с образом всего множества $\Pi_\Phi(R)$ при том же отображении.

Можно доказать, что множество $T \cdot K + L$, где L — произвольное множество пространства R , не пересекающееся с K , эффективно отлично от всех Φ -множеств пространства R . Из этого вытекает следующее предложение об общем типе свойств, порождаемых эффективным отличием. Обозначаем через T множество, эффективно отличное от всех Φ -множеств, Π — универсальное утверждение и Σ — утверждение существования.

Теорема 3. Для того чтобы свойство α было присуще всякому множеству, эффективно отличному от всех Φ -множеств, необходимо и достаточно выполнение условия $\prod_T \sum_{K \subseteq R} \prod_{L \subseteq R-K} (T \cdot K + L \text{ обладает свойством } \alpha)$. Если R — евклидово пространство, то K является компактом.

Из этой теоремы следует, что измеримость и свойство Бэра не принадлежат общему типу свойств, порождаемых эффективным отличием.

Крымский государственный педагогический институт
им. М. В. Фрунзе

Поступило
3 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. матем., **3**, № 1, 35 (1939). ² С. Сакс, Матем. сборн., **7** (49), 373 (1940). ³ Я. Л. Крейнин, Матем. сборн., **33** (80), в. 2, 129 (1956).

Л. В. ОВСЯННИКОВ

ГРУППЫ И ИНВАРИАНТНО-ГРУППОВЫЕ РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 24 XII 1957)

Известна важная роль, которую играют групповые свойства дифференциальных уравнений при изучении строения совокупности их решений. Эти свойства оказываются полезными в таких вопросах, как отыскание частных решений с заданными особенностями, преобразование уравнений с целью разделения переменных, отыскание функционально-инвариантных решений и т. п.

В предлагаемой работе обращается внимание на возможность вычисления группы для заданной системы дифференциальных уравнений с частными производными, а также вводится понятие инвариантно-групповых решений и указывается общий способ их отыскания. Рассмотрение ведется в рамках классической теории Ли, так что все группы и дифференциальные уравнения предполагаются аналитическими, а свойства — локальными. Используется обычная тензорная запись сумм по повторяющимся индексам, а также обозначение буквой без индексов совокупности величин, обозначенных этой же буквой с разными индексами.

1. Основная группа и ее вычисление. Пусть дана система дифференциальных уравнений (S) для $m \geq 1$ искомым функций u^k ($k = 1, 2, \dots, m$) от $n - m \geq 1$ независимых переменных x^i ($i = 1, 2, \dots, n - m$). Совокупность величин (x, u) рассматривается как набор координат точки n -мерного пространства E_n .

Определение 1. Локальная группа Ли G преобразований E_n называется основной группой системы (S), если: 1) преобразования G переводят любое решение (S) снова в некоторое решение (S) и 2) всякая однопараметрическая локальная группа преобразований E_n , преобразования которой обладают свойством 1), принадлежит G .

Так как всякую систему (S) посредством введения дополнительных искомым функций и дифференцирования можно заменить эквивалентной системой квазилинейных уравнений с частными производными первого порядка, то достаточно научиться вычислять основную группу для систем этого вида. Пусть (S) имеет этот вид, а именно

$$F^\alpha(x, u, p) \equiv f_k^{\alpha i}(x, u) p_i^k + g^\alpha(x, u) = 0 \quad (\alpha = 1, 2, \dots, A), \quad (S)$$

где введены обозначения производных $p_i^k = \partial u^k / \partial x^i$.

Группа G вполне определяется своей алгеброй Ли инфинитезимальных операторов

$$X = \xi_x^i \frac{\partial}{\partial x^i} + \xi_u^k \frac{\partial}{\partial u^k}$$

или изоморфной ей алгеброй Ли продолженных операторов

$$\tilde{X} = \xi_x^i \frac{\partial}{\partial x^i} + \xi_u^k \frac{\partial}{\partial u^k} + \xi_{p_i^k} \frac{\partial}{\partial p_i^k}.$$

Величины ξ_x, ξ_u суть функции от (x, u) , а ξ_p — от (x, u, p) ; их удобно называть координатами этих операторов.

В терминах вспомогательных операторов

$$D_i = \frac{\partial}{\partial x^i} + p_i^h \frac{\partial}{\partial u^h} \quad (i = 1, 2, \dots, n-m)$$

координаты ξ_p продолженного оператора \tilde{X} выражаются через координаты ξ_x, ξ_u оператора X по формулам

$$\xi_{pi}^h = D_i \xi_u^h - p_j^h D_i \xi_x^j \\ (k = 1, 2, \dots, m; i = 1, 2, \dots, n-m).$$

Группа G будет основной группой системы (S) тогда и только тогда, когда функции F будут относительными инвариантами первого продолжения \tilde{G} группы G , т. е. когда будет $\tilde{X}F = 0$ для всякой системы значений (x, u, p) , удовлетворяющей (S). В подробной записи эти условия инвариантности выглядят так:

$$f_k^{\alpha i} \frac{\partial \xi_u^h}{\partial x^i} + \xi_x^i \frac{\partial g^\alpha}{\partial x^i} + \xi_u^h \frac{\partial g^\alpha}{\partial u^h} + \\ + \left(\xi_x^i \frac{\partial f_k^{\alpha i}}{\partial x^i} + \xi_u^i \frac{\partial f_k^{\alpha i}}{\partial u^i} + f_k^{\alpha i} \frac{\partial \xi_u^i}{\partial u^h} - f_k^{\alpha j} \frac{\partial \xi_x^j}{\partial x^i} \right) p_i^h - \\ - f_k^{\alpha i} \frac{\partial \xi_x^i}{\partial u^i} p_j^h p_i^j = 0 \quad (\alpha = 1, 2, \dots, A).$$

В силу того, что группа G действует в E_n , так что координаты ξ_u не зависят от производных p , условия инвариантности (I) расщепляются и порождают большее число уравнений. Для построения этих новых уравнений используются следующие общие предположения относительно системы (S): а) ранг матрицы $\|f_k^{\alpha i}\|$ (α — номера строк) в точке общего положения равен A (числу уравнений (S)), так что A из переменных q обозначаемых q_0^α ($\alpha = 1, 2, \dots, A$), выражаются из системы (S) через остальные $B = m(n-m) - A$ переменных p , обозначаемых q_β ($\beta = 1, 2, \dots, B$); б) переменные q можно выбрать так, что (S) имеет решения, проходящие через любую точку некоторой области в пространстве (x, u, q) . Эти предположения выполнены, например, если (S) приводится к нормальной форме Коши.

После подстановки величин q_0 , выраженных через q из уравнений (S), в условия (I) левые части последних становятся неоднородными квадратичными формами от B переменных q и должны обращаться в нуль при любых значениях этих переменных. Ввиду этого условия (I) расщепляются на $1/2(B+1)(B+2)A$ уравнений, которые, согласно терминологии Ли, называются определяющими уравнениями группы G . Определяющие уравнения представляют собой систему линейных однородных дифференциальных уравнений с частными производными первого порядка относительно искомым координат ξ_x, ξ_u оператора X . Совокупность операторов X , соответствующих всевозможным решениям этой системы образует алгебру Ли основной группы G .

Ограничение, наложенное в определении 1 на основную группу требованием, чтобы ее преобразования не выводили из E_n , имеет принципиальное значение, позволяя вскрыть следующий, ранее не отмечавшийся факт: во многих практически интересных случаях удастся найти общее решение определяющих уравнений и, тем самым, основную группу заданной системы (S).

Например, для системы уравнений адиабатического одномерного движения политропического газа

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \\ \frac{\partial p}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial x} + \gamma p \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad (S_1)$$

где γ — постоянная, а u, ρ, p — искомые функции независимых переменных x, t , алгебра Ли основной группы в случае $\gamma \neq 3$ порождается следующими независимыми операторами:

$$X_1 = \frac{\partial}{\partial x}, \quad X_2 = \frac{\partial}{\partial t}, \quad X_3 = x \frac{\partial}{\partial x} + t \frac{\partial}{\partial t}, \quad X_4 = t \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial u}, \\ X_5 = t \frac{\partial}{\partial t} - u \frac{\partial}{\partial u} + 2\rho \frac{\partial}{\partial \rho}, \quad X_6 = \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + p \frac{\partial}{\partial p}.$$

Интересно отметить, что при $\gamma = 3$ основная группа системы (S_1) шире: ее алгебра Ли содержит, кроме перечисленных, еще один независимый оператор

$$X_7 = xt \frac{\partial}{\partial x} + t^2 \frac{\partial}{\partial t} + (x - ut) \frac{\partial}{\partial u} - t\rho \frac{\partial}{\partial \rho} - 3tp \frac{\partial}{\partial p}.$$

Тем самым выясняется групповая природа известного факта исключительности значения $\gamma = 3$.

2. Инвариантно-групповые решения. Знание группы системы (S) позволяет находить определенные наборы частных решений (S). Этой цели служит следующее важное понятие.

Определение 2. Решение $u = \varphi(x)$ системы (S) называется инвариантно-групповым решением (или H -решением), если многообразие в E_n , определяемое уравнениями $u = \varphi(x)$, является инвариантным многообразием некоторой подгруппы H основной группы этой системы.

Особенность H -решений состоит в том, что они определяются из системы уравнений, вообще говоря, более простого вида, чем исходная система (S). Эта новая система, обозначаемая далее символом (S/H) (читается: S на H), может содержать меньшее число независимых переменных или искомых функций, может состоять из меньшего числа уравнений и т. д. Если группа H дана, то задача отыскания H -решений сводится к задаче построения соответствующей системы (S/H).

Ниже рассматривается случай, когда H интранзитивна и инвариантные многообразия H совпадают с ее системами интранзитивности. Тогда эти многообразия задаются системой уравнений вида $J(x, u) = C$, где $J(x, u)$ — инварианты H , а C — постоянные.

Для всякого H -решения $u = \varphi(x)$ должен существовать такой набор инвариантов J , что все уравнения $J(x, \varphi(x)) = C$ выполнены тождественно относительно независимых переменных x . Отсюда следует, что это решение удовлетворяет также всем уравнениям

$$D_i J_i(x, u) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n - m). \quad (P)$$

Поэтому общий способ отыскания H -решений состоит в построении такого набора J инвариантов группы H , для которого все уравнения (P) совместны с уравнениями (S). Условия совместности и образуют систему (S/H). Таким образом, последняя не определяется только системой (S) и подгруппой H , но зависит еще и от набора J .

Из этого следует, что для отыскания всех инвариантно-групповых решений системы (S) надо перечислить всевозможные подгруппы H основной группы и для каждой из них построить общие типовые наборы инвариантов. Осуществление этой программы связано с групповой классификацией всех инвариантно-групповых решений данной системы. При этом полезно иметь в виду, что если H' и H'' — две подгруппы и $H' \subset H''$, то любое H'' -решение есть одновременно и H' -решение.

Особый интерес представляет случай, когда полный набор $J^\nu(x, u)$ ($\nu = 1, 2, \dots, N$) независимых инвариантов группы H числом $N > m$ (всегда $N \leq n$) может быть выбран так, что первые m из этих инвариантов при любых фиксированных значениях x однозначно обратимы относительно переменных u , а остальные $N - m$ инвариантов не содержат u . В этом случае можно

найти целый класс H -решений, связанный с набором инвариантов вид

$$J^k - v^k (J^{m+1}, \dots, J^N) \quad (k = 1, 2, \dots, m),$$

где v — некоторые неизвестные функции. Легко убедиться в том, что здесь система (S/H) будет квазилинейной системой относительно искомым функций v от независимых переменных $y^j = J^{m+j}(x)$ ($j = 1, 2, \dots, N - m$). Действительно, если $u^k = U^k(x, v)$ ($k = 1, 2, \dots, m$) есть обращение уравнений $J^k(x, u) = v^k$ ($k = 1, 2, \dots, m$) относительно u , то подстановка в (S) выражений $u = U(x, v(y))$ преобразует (S) в квазилинейную систему коэффициенты которой зависят только от значений переменных y . Последнее следует из того, что преобразования H не изменяют значений величин y и v и изменяют значения величин x .

Всякое решение $v = \psi(y)$ полученной системы (S/H) дает некоторое H -решение системы (S) вида $u = U(x, \psi(y))$.

В заключение уместно отметить, что введенное здесь новое понятие инвариантно-групповых решений содержит в себе широко известное и весьма полезное, но небольшое по охвату понятие так называемых «автомодельных» решений. Это последнее возникло впервые, по-видимому, при изучении решений уравнений гидродинамики типа (S_1) и связывается обычно с анализом размерностей и соображениями симметрии.

Легко видеть, что для системы (S_1) «автомодельные» решения являются не чем иным, как инвариантно-групповыми решениями для однопараметрической группы преобразований подобия (точнее: «обобщенного подобия»), которая определяется оператором $aX_3 + bX_5 + cX_6$ с произвольными постоянными a, b, c .

Вместе с тем упомянутые старые методы оставляют заметный пробел в изучении наборов частных решений. Например, этими методами было бы затруднительно получить следующее частное решение системы (S_1) при $\gamma = 3$, соответствующее однопараметрической группе H_1 с оператором $(a, b — произвольные постоянные) aX_5 + a(b - 3)X_6 + X_7$ и полным набором независимых инвариантов $J^1 = tu - \frac{tx}{t+a}$, $J^2 = x^b t^{1-b} \rho$, $J^3 = x^b t^{3-b} p$

$$J^4 = \frac{x}{t+a}.$$

Здесь осуществляется рассмотренный выше частный случай и решение имеет вид

$$u = y + \frac{1}{t} U(y); \quad \rho = x^{-b} t^{b-1} R(y); \quad p = x^{-b} t^{b-3} P(y); \quad y = \frac{x}{t+a},$$

где функции U, R, P удовлетворяют системе (S_1/H_1) обыкновенных дифференциальных уравнений, получаемой прямой подстановкой этих выражений u, ρ, p в систему (S_1) .

И. И. ОГИЕВЕЦКИЙ

К ТЕОРИИ ДРОБНОГО ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ И ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ, ПРИНАДЛЕЖАЩИХ КЛАССУ L_p $p > 1$

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 15 VII 1957)

Определение дробного интеграла (производной) периодической функции, данное Вейлем в ⁽¹⁾ (см. также ⁽²⁾), было детально исследовано Харди и Литтлвудом в мемуаре ⁽³⁾, содержащем, в частности, ряд результатов о переходе функций, принадлежащих классам Липшица, в другие классы этого же типа вследствие их интегрирования и дифференцирования дробного порядка. Некоторые из этих результатов были дополнены Зигмундом в ⁽⁴⁾ благодаря введению им так называемых функций класса Зигмунда (их определение см. в ⁽⁴⁾), иногда в литературе их именуют «квазигладкими»).

Настоящая работа выполнена на основе метода исследования интегралов и производных дробного порядка. Этот метод базируется на исследовании изменения порядка наилучшего приближения периодической функции, принадлежащей классу L_p , $p > 1$, вследствие ее интегрирования и дифференцирования дробного порядка. В работе приводится в известном смысле исчерпывающее рассмотрение упомянутых выше утверждений о переходе функций классов Липшица и Зигмунда в другие классы того же рода вследствие их интегрирования и дифференцирования дробного порядка, простейшие примеры которых были указаны в цитированных выше работах Харди, Литтлвуда и Зигмунда.

Пусть $E_n^p f(x)$ обозначает наилучшее приближение функции $f(x)$ в метрике L_p тригонометрическим многочленом $T_n(x)$

$$E_n^p f(x) = \min_{T_n} \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(x) - T_n(x)|^p dx \right\}^{1/p}.$$

Пусть $f(x)$ имеет период 2π и $\int_0^{2\pi} f(x) dx = 0$. Обозначим через $f_\alpha(x)$

дробный интеграл порядка α ^(2, 4)

$$f_\alpha(x) = \cos \frac{\pi\alpha}{2} \sum_{v=1}^{\infty} \frac{A_v(x)}{v^\alpha} + \sin \frac{\pi\alpha}{2} \sum_{v=1}^{\infty} \frac{B_v(x)}{v^\alpha},$$

где $\sum_{v=1}^{\infty} A_v(x)$ — ряд Фурье функции $f(x)$ и $\sum_{v=1}^{\infty} B_v(x)$ — ряд, сопряженный к ряду Фурье функции $f(x)$. Обозначим через $f^\alpha(x) = f_{-\alpha}(x)$ дробную производную порядка α функции $f(x)$.

Справедливы следующие симметричные утверждения:

Теорема 1. Из $E_n^p f(x) = O(1/n^\beta)$, $\beta > 0$, вытекает $E_n^p f_\alpha(x) = O(1/n^{\alpha+\beta})$.

Теорема 2. Из $E_n^p f(x) = O(1/n^\beta)$, $0 < \gamma < \beta$, вытекает существование $f^\gamma(x)$, причем $E_n^p f^\gamma(x) = O(1/n^{\beta-\gamma})$.

Второе из этих утверждений можно рассматривать как обобщение известной обратной теоремы С. Н. Бернштейна для L_p -интегрируемых периодических функций ⁽⁸⁾ на случай произвольного дробного индекса дифференцирования.

Для случая C -метрики аналогичные результаты установлены в ⁽⁶⁾. Доказательство этих результатов для рассматриваемого в работе случая L_p -метрики требует привлечения иных методов, частично соприкасающихся с некоторыми из методов, использованных в ^(7,9), и опирается, в частности, на следующую неоднократно применяемую в работе лемму типа Алексича ⁽⁹⁾.

Лемма. Пусть $T_\nu(x)$ — последовательность тригонометрических многочленов ν -го порядка и пусть, кроме того, в пространстве $L_p(-\pi, \pi)$

$$\left\| \sum_{\nu=n+1}^m T_\nu(x) \right\|_p = O(\lambda_n),$$

$\alpha > 0$, $1 < p \leq p' \leq \infty$, $\alpha - 1/p + 1/p' > 0$, где λ_n — некоторая последовательность действительных чисел такая, что $\lambda_n = o(n^{\alpha-1/p+1/p'})$. Тогда

ряд $\sum_{k=1}^{\infty} \frac{T_k(x)}{k^\alpha}$ сходится в метрике $L_{p'}$ к $\Phi(x) \in L_{p'}$ и

$$\left\| \Phi(x) - \sum_{k=1}^n \frac{T_k(x)}{k^\alpha} \right\|_{p'} = O\left(\frac{\lambda_n}{n^{\alpha-1/p+1/p'}}\right).$$

При доказательстве леммы используется известное неравенство С. М. Никольского, связывающее нормы тригонометрического многочлена в различных пространствах L_p ⁽¹⁰⁾.

Покажем, как, используя теоремы 1 и 2 и известные характеристики классов функций Липшица $\text{Lip}(\alpha, p)$ и Зигмунда Λ_p^* в терминах конструктивной теории функций ($f(x) \in \text{Lip}(\alpha, p)$ эквивалентно $E_n^p f(x) = O(1/n^\alpha)$ ⁽⁵⁾ и $f(x) \in \Lambda_p^*$ эквивалентно $E_n^p f(x) = O(1/n)$ ⁽⁴⁾), можно получить упомянутые выше результаты Зигмунда (для $p > 1$), приведенные им без доказательства в ⁽⁴⁾ (стр. 69) и формулируемые следующим образом.

Пусть $0 < \alpha < 1$. Тогда из $f(x) \in \text{Lip}(\alpha, p)$ вытекает $f_{1-\alpha}(x) \in \Lambda_p^*$. Если $f(x) \in \Lambda_p^*$, то $f_{1-\alpha}(x)$ непрерывна и $df_{1-\alpha}/dx = f^\alpha(x)$ существует почти всюду и принадлежит к классу $\text{Lip}(1-\alpha, p)$. Действительно, из $f(x) \in \text{Lip}(\alpha, p)$ вытекает $E_n^p f(x) = O(1/n^\alpha)$ и, значит (теорема 1), $E_n^p f_{1-\alpha}(x) = O(1/n)$, т. е. $f_{1-\alpha}(x) \in \Lambda_p^*$. Пусть $f(x) \in \Lambda_p^*$, тогда $E_n^p f(x) = O(1/n)$ и, значит, $E_n^p f_{1-\alpha}(x) = O(1/n^{2-\alpha})$. Отсюда заключаем (теорема 2), что существует $df_{1-\alpha}/dx$ и $E_n^p(df_{1-\alpha}/dx) = O(1/n^{1-\alpha})$, т. е. $df_{1-\alpha}/dx \in \text{Lip}(1-\alpha, p)$; так как $df_{1-\alpha}/dx \in L_p$, $p > 1$, то $df_{1-\alpha}/dx$ интегрируема и ее интеграл совпадает с $f_{1-\alpha}(x)$, и, следовательно, $f_{1-\alpha}(x)$ абсолютно непрерывна.

Аналогичным образом можно показать, что справедлива следующая теорема.

Теорема 3. Справедливы утверждения:

I. Из $f^\beta \in \text{Lip}(\alpha, p)$ следует:

$$(f_\gamma)^\delta \in \text{Lip}(\alpha + \beta + \gamma - \delta, p) \text{ при } 0 < \alpha + \beta + \gamma - \delta < 1; \quad (1)$$

$$(f_\gamma)^\delta \in \Lambda_p^* \text{ при } \alpha + \beta + \gamma - \delta = 1; \quad (2)$$

$$(f^\gamma)_\delta \in \text{Lip}(\alpha + \beta + \delta - \gamma, p) \text{ при } 0 < \alpha + \beta + \delta - \gamma < 1, \gamma < \alpha + \beta; \quad (3)$$

$$(f^\gamma)_\delta \in \Lambda_p^* \text{ при } \alpha + \beta + \delta - \gamma = 1, \gamma < \alpha + \beta; \quad (4)$$

II. Из $f^\beta \in \Lambda_p^*$ следует:

$$(f_\gamma)^\delta \in \text{Lip}(1 + \beta + \gamma - \delta, p) \text{ при } 0 < 1 + \beta + \gamma - \delta < 1; \quad (1)$$

$$(f_\gamma)^\delta \in \Lambda_p^* \text{ при } \delta = \beta + \gamma; \quad (2)$$

$$(f^\gamma)_\delta \in \text{Lip}(1 + \beta + \delta - \gamma, p) \text{ при } 0 < 1 + \beta - \gamma < 1, \gamma < 1 + \beta; \quad (3)$$

$$(f^\gamma)_\delta \in \Lambda_p^* \text{ при } \gamma = \beta + \delta, \gamma < 1 + \beta. \quad (4)$$

III. Из $f_\beta \in \text{Lip}(\alpha, p)$ следует:

$$(f_\gamma)^\delta \in \text{Lip}(\alpha - \beta + \gamma - \delta, p) \text{ при } 0 < \alpha - \beta + \gamma - \delta < 1; \quad (1)$$

$$(f_\gamma)^\delta \in \Lambda_p^* \text{ при } \alpha - \beta + \gamma - \delta = 1, \beta < \alpha; \quad (2)$$

$$(f^\gamma)_\delta \in \text{Lip}(\alpha - \beta - \gamma + \delta, p) \text{ при } 0 < \alpha - \beta - \gamma + \delta < 1, \beta < \alpha; \quad (3)$$

$$(f^\gamma)_\delta \in \Lambda_p^* \text{ при } \alpha - \beta - \gamma + \delta = 1, \beta < \alpha; \quad (4)$$

IV. Из $f_\beta \in \Lambda_p^*$ следует:

$$(f_\gamma)^\delta \in \text{Lip}(1 - \beta + \gamma - \delta, p) \text{ при } 0 < 1 - \beta - \gamma + \delta < 1, \beta < 1; \quad (1)$$

$$(f_\gamma)^\delta \in \Lambda_p^* \text{ при } \gamma = \beta + \delta, \beta < 1; \quad (2)$$

$$(f^\gamma)_\delta \in \text{Lip}(1 - \beta - \gamma - \delta, p) \text{ при } 0 < 1 - \beta - \gamma + \delta < 1, \beta < 1; \quad (3)$$

$$(f^\gamma)_\delta \in \Lambda_p^* \text{ при } \delta = \beta + \gamma, \beta < 1. \quad (4)$$

Для случая C -метрики эта теорема установлена в (6).

Нетрудно видеть, что доказанные выше результаты Зигмунда содержатся в теореме 3 при соответствующем выборе параметров. Действительно, для получения первого из утверждений Зигмунда следует положить в (I, 2) $\beta = 0, \delta = 0, \gamma = 1 - \alpha$ и для второго — положить в (II, 1) $\beta = 0, \delta = 1, \gamma = 1 - \alpha, 0 < \alpha < 1$.

Полагая $\beta = 0, \delta = 0$ в (I, 1) и в (I, 3), получим, соответственно, что из $f(x) \in \text{Lip}(\alpha, p)$ следует $f_\gamma(x) \in \text{Lip}(\alpha + \gamma, p), 0 < \alpha + \gamma < 1$, и что из $f(x) \in \text{Lip}(\alpha, p)$ следует $f^\gamma(x) \in \text{Lip}(\alpha - \gamma, p), 0 < \gamma < \alpha \leq 1$, т. е. известные результаты Харди и Литтльвуда (3, 4). Заметим, что непосредственный вывод этих утверждений Харди и Литтльвуда, также основанный на методах конструктивной теории функций, приведен в работе (7).

Используя лемму, методом, аналогичным тому, которым была доказана теорема 1, можно установить теорему 4.

Теорема 4. Из $E_n^p f(x) = O(1/n^\beta), \beta > 0, \alpha > 0, \alpha - 1/p + 1/p' > 0, 1 < p \leq p' \leq \infty$, вытекает

$$\|f_\alpha(x) - s_n(f_\alpha, x)\|_{p'} = O\left(\frac{1}{n^{\alpha + \beta - 1/p + 1/p'}}\right).$$

Используя теоремы 2 и 4, приходим к теореме 5.

Теорема 5. Если $E_n^p f(x) = O(1/n^\beta), 0 < \alpha < \beta, \beta - \alpha - 1/p + 1/p' > 0, 1 < p \leq p' \leq \infty$, то

$$\|f^\alpha(x) - s_n(f^\alpha, x)\|_{p'} = O\left(\frac{1}{n^{\beta - \alpha - 1/p + 1/p'}}\right).$$

Используя лемму, можно показать справедливость следующей теоремы:

Теорема 6. Пусть $f(x) \in L_p$, $p > 1$, $\alpha > 0$, $\alpha - 1/p + 1/p' > 0$, $1 < p \leq p' \leq \infty$. Тогда

$$\|f_\alpha(x) - s_n(f_\alpha, x)\|_{p'} = O\left(\frac{1}{n^{\alpha-1/p+1/p'}}\right).$$

Замечание. Теоремы 4, 5, 6 в предельном случае $p' = \infty$ и при предположениях: $0 < \beta < 1$, $\alpha + \beta < 1$ для теоремы 4; $0 < \beta < 1$ для теоремы 5 и $1/p < \alpha < 1$ для теоремы 6 установлены в работе Идзуми и Сато ⁽¹¹⁾.

Из теорем 4, 5, 6 при использовании характеристик классов Липшица и Зигмунда в терминах конструктивной теории функций вытекает несколько интересных следствий о переходе функций, принадлежащих классам Липшица $\text{Lip}(\alpha, p)$ и Зигмунда Λ_p^* , в другие классы того же рода (теоремы 7, 8 и 9).

Теорема 7. Пусть $f(x) \in L_p$, $1 < p \leq p' \leq \infty$. Тогда:

$$f_\alpha(x) \in \text{Lip}\left(\alpha - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'}, p'\right), \text{ если } 0 < \alpha - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} < 1;$$

$$f_\alpha(x) \in \Lambda_{p'}^*, \text{ если } \alpha = 1 + \frac{1}{p} - \frac{1}{p'}.$$

Для $p' = \infty$ и $\alpha - 1/p < 1$ первый результат установлен Харди и Литтлвудом ^(2,3).

Теорема 8. Пусть $f(x) \in \text{Lip}(\alpha, p)$, $0 < \alpha \leq 1$. Тогда:

$$f_\beta(x) \in \text{Lip}\left(\alpha + \beta - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'}, p'\right), \text{ если } 0 < \alpha + \beta - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} < 1;$$

$$f_\beta(x) \in \Lambda_{p'}^*, \text{ если } \alpha + \beta - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 1.$$

Если $f(x) \in \Lambda_p^*$, то

$$f_\beta(x) \in \text{Lip}\left(1 + \beta - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'}, p'\right), \text{ если } 0 < 1 + \beta - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} < 1;$$

$$f_\beta(x) \in \Lambda_{p'}^*, \text{ если } \beta = \frac{1}{p} + \frac{1}{p'}.$$

Теорема 9. Если $f(x) \in \text{Lip}(\alpha, p)$, $0 < \alpha \leq 1$, то

$$f_\gamma(x) \in \text{Lip}\left(\alpha - \gamma - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'}, p'\right), \text{ если } \alpha - \gamma - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 0.$$

Если $f(x) \in \Lambda_p^*$, то

$$f_\gamma(x) \in \text{Lip}\left(1 - \gamma - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'}, p'\right), \text{ если } 1 - \gamma - \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} > 0.$$

Поступило
22 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Weyl, Vierteljahresschrift d. Naturforsch. Ges. Zürich, 62, 296 (1917). ² А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, 1939. ³ G. H. Hardy, J. E. Littlewood, Math. Zs., 27, 565 (1928). ⁴ A. Zygmund, Duke Math. J., 12, 47 (1945). ⁵ E. S. Quade, Duke Math. J., 3, 529 (1937). ⁶ И. И. Огиевецкий, Укр. матем. журн., 9, в. 3 (1957). ⁷ D. Králík, Acta Math. Acad. Sci. Hung., 7, 49 (1956). ⁸ Н. И. Ахизер, Лекции по теории аппроксимации, 1947. ⁹ G. Alexits, Acta Math. Acad. Sci. Hung., 3, 29 (1952). ¹⁰ С. М. Никольский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, 37, 244 (1951). ¹¹ S. Isumi, M. Sato, Proc. Japan. Acad., 31, 659 (1955).

З. И. РЕХЛИЦКИЙ

ПРИЗНАКИ ОГРАНИЧЕННОСТИ РЕШЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С ПЕРЕМЕННЫМ
ЗАПАЗДЫВАНИЕМ АРГУМЕНТА

(Представлено академиком И. Г. Петровским 22 VII 1957)

В нашей заметке ⁽¹⁾ были установлены критерии устойчивости решений дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dy}{dt} - A(t)y(t-a) = x(t) \quad (0 \leq t < \infty; a > 0).$$

В настоящей статье приводятся необходимые и достаточные критерии ограниченности решений на полуоси $(0, \infty)$ дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dy}{dt} - A(t)y(t - \alpha(t)) = x(t) \quad (\alpha(t) \geq 0);$$

$$\frac{dy}{dt} - A(t)y(t-a) - B(t)y(t) = x(t) \quad (a > 0).$$

Рассмотрим пространство \tilde{E} непрерывных функций $x = x(t)$ $(-\infty < t < \infty)$ с областью значений, принадлежащей комплексному пространству Банаха \tilde{C} . Пусть \tilde{E}_0 — подпространство непрерывных функций $\{x(t)\}$, аннулирующихся при $t < 0$. Пользуясь некоторыми результатами работ ⁽¹⁻⁴⁾, можно показать, что в пространстве \tilde{E} имеют место следующие теоремы.

Теорема 1. *Рассмотрим краевую задачу:*

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} - \lambda y(t - \alpha(t)) &= x(t) \quad (0 \leq t < \infty), \\ y(t) &= \varphi(t) \quad (t \leq 0; \alpha(t) \geq 0). \end{aligned} \quad (1)$$

Пусть непрерывная, ограниченная функция $\alpha(t)$ допускает представление $\alpha(t) = \alpha_1(t) + \alpha_2(t)$, которое удовлетворяет условиям:

1) существует производная $\alpha'_1(t)$;

2) $\lim \alpha'_1(t) = 0$ при $t \rightarrow +\infty$;

3) $\lim \alpha_2(t) = 0$ при $t \rightarrow +\infty$.

Пусть $\lim \alpha(t) = a > 0$ при $t \rightarrow +\infty$.

Для того чтобы краевая задача (1) имела ограниченное решение $y(t)$ при всех ограниченных $x(t)$ и $\varphi(t)$, необходимо и достаточно, чтобы все корни z уравнения $1 - ze^{\lambda a z} = 0$ находились вне единичного круга.

Если же $a = 0$, то для ограниченности $y(t)$ необходимо и достаточно, чтобы λ находилось в открытой левой полуплоскости.

Теорема 2. *Рассмотрим краевую задачу*

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} - Ay(t - \alpha(t)) &= x(t) \quad (0 \leq t < \infty), \\ y(t) &= \varphi(t) \quad (t \leq 0; \alpha(t) \geq 0). \end{aligned} \quad (2)$$

Пусть A — линейный, ограниченный оператор, действующий в \mathcal{E} ; $\alpha(t)$ удовлетворяет тем же условиям, что в краевой задаче (1).

Если $a > 0$, то для того, чтобы краевая задача (2) имела ограниченное решение $y(t)$ при всех ограниченных $x(t)$ и $\varphi(t)$, необходимо и достаточно, чтобы для любого λ из спектра оператора A все корни z уравнения $1 - ze^{\lambda a z} = 0$ находились вне единичного круга.

Если же $a = 0$, то для ограниченности $y(t)$ необходимо и достаточно, чтобы спектр оператора A находился в левой открытой полуплоскости.

Теорема 3. Рассмотрим краевую задачу

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} - A(t)y(t - \alpha(t)) &= x(t) \quad (0 \leq t < \infty), \\ y(t) &= \varphi(t) \quad (t \leq 0; \alpha(t) \geq 0). \end{aligned} \quad (3)$$

Пусть $A(t)$ — оператор-функция, допускающая представление $A(t) = A_1(t) + A_2(t)$, которое удовлетворяет условиям:

1) При каждом фиксированном t операторы $A_1(t)$ и $A_2(t)$ линейны, ограничены и действуют в \mathcal{E} ;

2) семейство операторов $\{A_1(t)\}$ компактно: из всякой последовательности $\{A_1(t_n)\}$ можно выделить сходящуюся по норме часть;

3) существует сильная производная $A'_1(t)$;

4) $\lim_{t \rightarrow +\infty} \|A'_1(t)\| = 0$ при $t \rightarrow +\infty$;

5) $\lim_{t \rightarrow +\infty} \|A_2(t)\| = 0$ при $t \rightarrow +\infty$.

Пусть $\alpha(t)$ удовлетворяет условиям теоремы 1.

Рассмотрим семейство $\{a_\omega\}$ всевозможных предельных значений функции $\alpha(t)$ при $t \rightarrow +\infty$. Каждому a_ω , очевидно, соответствует некоторый закон стремления t к $+\infty$. Отнесем каждому a_ω семейство $\{A_\omega\}$ тех предельных операторов, которые порождаются семейством $\{A(t)\}$ при том же законе стремления t к $+\infty$.

Для того чтобы краевая задача (3) имела ограниченное решение $y(t)$ при всех ограниченных $x(t)$ и $\varphi(t)$, необходимо и достаточно, чтобы для любого λ из спектра хотя бы одного предельного оператора A_ω , соответствующего $a_\omega > 0$, все корни z уравнения $1 - ze^{\lambda a_\omega z} = 0$ находились вне единичного круга.

Если же $a_\omega = 0$, то все λ должны лежать в открытой левой полуплоскости. В частности, когда $a = 0$, для ограниченности решения $y(t)$ необходимо и достаточно, чтобы все точки спектров всех предельных операторов семейства $\{A(t)\}$ лежали в левой открытой полуплоскости.

Теорема 4. Рассмотрим краевую задачу:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} - \alpha(t)y(t - a) - \beta(t)y(t) &= x(t) \quad (0 \leq t < \infty), \\ y(t) &= \varphi(t) \quad (t \leq 0; a > 0). \end{aligned} \quad (4)$$

Пусть $\alpha(t)$ и $\beta(t)$ — комплекснозначные функции, допускающие представления $\alpha(t) = \alpha_1(t) + \alpha_2(t)$, $\beta(t) = \beta_1(t) + \beta_2(t)$, которые удовлетворяют условиям:

1) $\alpha_1(t)$, $\alpha_2(t)$, $\beta_1(t)$, $\beta_2(t)$ непрерывны и ограничены;

2) существуют непрерывные производные $\alpha'_1(t)$ и $\beta'_1(t)$;

3) $\lim_{t \rightarrow +\infty} |\alpha'_1(t)| = 0$, $\lim_{t \rightarrow +\infty} |\beta'_1(t)| = 0$;

4) $\lim_{t \rightarrow +\infty} \alpha_2(t) = 0$, $\lim_{t \rightarrow +\infty} \beta_2(t) = 0$.

Пусть $\{\alpha_\omega\}$ и $\{\beta_\omega\}$ — всевозможные предельные значения функций $\alpha(t)$ и $\beta(t)$, порождаемые любой последовательностью $t_n \rightarrow +\infty$; $\alpha_\omega = \lim_{t_n \rightarrow +\infty} \alpha(t_n)$,

$\beta_\omega = \lim_{t_n \rightarrow +\infty} \beta(t_n)$.

Тогда для того, чтобы краевая задача (4) имела ограниченное решение $y(t)$ при всех ограниченных $x(t)$ и $\varphi(t)$, необходимо и достаточно, чтобы все корни z уравнения

$$1 - ze^{(\alpha_\omega z + \beta_\omega)a} = 0 \quad (5)$$

находились вне единичного круга.

Рассмотрим краевую задачу вида

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} - A(t)y(t-a) - B(t)y(t) &= x(t) \quad (0 \leq t < \infty), \\ y(t) &= \varphi(t) \quad (t \leq 0; a > 0), \end{aligned} \quad (6)$$

где $A(t)$, $B(t)$ — компактные, перестановочные между собой оператор-функции, действующие в банаховом пространстве $\tilde{\mathcal{C}}$.

Можно сформулировать достаточный признак ограниченности решений краевой задачи (6), полностью соответствующий теореме 4; α_ω и β_ω в характеристическом уравнении (5) следует заменить точками спектров λ_ω и μ_ω предельных операторов A_ω и B_ω , порождаемых одной и той же последовательностью $t_n \rightarrow +\infty$.

Одесский педагогический институт
им. К. Д. Ушинского

Поступило
15 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ З. И. Рехлицкий, ДАН, 111, № 1 (1956). ² М. А. Рутман, ДАН, 101, № 2 (1955). ³ М. А. Рутман, ДАН, 101, № 6 (1955). ⁴ А. А. Рутман, ДАН, 108, № 5 (1956).

БЛАГОВЕСТ СЕНДОВ

К ВОПРОСУ О РАЗЛОЖЕНИИ РЕГУЛЯРНО МОНОТОННЫХ ФУНКЦИЙ В РЯД ГОНЧАРОВА

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 15 VII 1957)

Недавно мы доказали⁽¹⁾, пользуясь методом Я. А. Тагамлицкого⁽²⁾ теорему о разложении некоторого класса регулярно монотонных функций в ряд Гончарова. В настоящей заметке мы докажем эту теорему классическими средствами и вместе с тем обобщим ее.

Если взять любую последовательность $\varepsilon = (\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n, \dots; \varepsilon_n = \pm 1)$, то существуют функции, удовлетворяющие условиям

$$\varepsilon_n f^{(n)}(x) \geq 0, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

Таковы, например, многочлены Гончарова, соответствующие узлам

$$x_0, x_1, x_2, \dots, x_n, \dots; \quad x_n = \frac{|\varepsilon_n - \varepsilon_{n+1}|}{2}, \quad (2)$$

которые мы будем обозначать через $P_n(x)$, так что

$$P_0(x) = \varepsilon_0, \quad P_n(x) = \int_{x_0}^x \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \int_{x_{n-1}}^{t_{n-1}} \tau_{n-1} dt_n, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (3)$$

где $\tau_k = \varepsilon_k \varepsilon_{k+1}$.

Обозначим через K_ε множество регулярно монотонных функций, удовлетворяющих условиям (1), и через K_ε^* — множество тех функций $f(x) \in K_\varepsilon$ для которых $f^{(n)}(x_n) = 0$ ($n = 0, 1, 2, \dots$).

Нетрудно видеть, что, если $f(x) \in K_\varepsilon$, то

$$f(x) = \sum_{v=0}^{\infty} \varepsilon_v f^{(v)}(x_v) P_v(x) + R(x),$$

где $R(x) \in K_\varepsilon^*$.

Из работ С. Н. Бернштейна^(3,4) известно, что в случае абсолютно монотонных функций $R(x) \equiv 0$, а в случае циклически монотонных функций типа синуса (косинуса) $R(x) = A \sin \frac{\pi}{2} x$ ($R(x) = A \cos \frac{\pi}{2} x$). В работе⁽¹⁾ мы рассмотрели случай, когда последовательность ε периодична, и установили, что $R(x) = AR_\varepsilon(x)$, где $A \geq 0$ и $R_\varepsilon(x)$ не зависит от $f(x)$.

Теорема 1. *Множество K_ε^* содержит только одну функцию, с точностью до неотрицательного постоянного множителя, если последовательность ε содержит бесконечное число раз одну и ту же комбинацию состоящую из $p \geq 4$ членов вида*

$$-\varepsilon, \varepsilon, \varepsilon, \dots, \varepsilon, -\varepsilon, \text{ где } \varepsilon = \pm 1.$$

Это условие будем называть условием (A).

Ввиду возможности замены x через $1-x$ и $f(x)$ через $-f(x)$ можем допустить, для определенности, что $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = 1$, $x_0 = 0$. Ограничимся случаем $\varepsilon = 1$ (случай $\varepsilon = -1$ рассматривается аналогично).

Доказательство * теоремы основывается на следующих леммах.

Лемма 1. Если условие (A) выполнено, то последовательность (2) содержит неограниченное число нулей и единиц.

Лемма 2. Если

$$f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x), \dots \quad (5)$$

последовательность функций, принадлежащих K_ε , и $f_n(1) \leq A$, $n = 1, 2, \dots$, то из (5) можно извлечь частичную последовательность

$$f_{n_1}, f_{n_2}, \dots, f_{n_m}, \dots$$

для которой существует предел

$$\lim_{m \rightarrow \infty} f_{n_m}^{(k)}(x) = f^{(k)}(x), \quad k = 1, 2, \dots, \quad x \in [0, 1].$$

Доказательств не приводим.

Из леммы 2 вытекает, что K_ε^* содержит неисчезающую функцию $R(x)$, нормированную условием $R(1) = 1$. Действительно, в качестве (5) достаточно взять последовательность многочленов

$$\tilde{P}_n(x) = \frac{1}{P_n(1)} P_n(x), \quad \tilde{P}_n(1) = 1.$$

При помощи теоремы Ролля доказываются леммы 3 и 4.

Лемма 3. Если $f(x)$ принадлежит K_ε^* и $f(1) = 1$, то уравнение $f^{(k)}(x) - \tilde{P}_n^{(k)}(x) = 0$, $n = 1, 2, \dots$, имеет один и только один корень $\xi_k \in (0, 1)$ при $k = 1, 2, \dots, n$.

Лемма 4. Если $f(x)$ и $g(x)$ принадлежит K_ε^* и уравнение $f^{(k)}(x) - g^{(k)}(x) = 0$, $k = 1, 2, \dots$, имеет корень $\xi_{k_0} \in (0, 1)$ для некоторого целого неотрицательного k_0 , то это уравнение имеет корень $\xi_k \in (0, 1)$ и для каждого $k > k_0$.

Пусть $n_1 < n_2 < \dots < n_k < \dots$ — последовательность индексов, для которых $\varepsilon_{n_1}, \varepsilon_{n_2}, \dots, \varepsilon_{n_k}, \dots$ — первые члены комбинации (4). Тогда $\varepsilon_{n_k+m} = 1$ для $m = 1, 2, \dots, p-2$; $\varepsilon_{n_k} = \varepsilon_{n_k+p-1} = 1$; $x_{n_k+m} = 0$ для $m = 1, 2, \dots, p-3$; $x_{n_k} = x_{n_k+p-2} = 1$. Докажем неравенство

$$\frac{p-2}{(p-1)!} P_{n_k}(1) \leq P_{n_k+p-2}(1). \quad (6)$$

Действительно:

$$\begin{aligned} P_{n_k+p-2}(x) &= \frac{1}{(p-3)!} \int_{x_0}^x \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \int_{x_{n_k-1}}^{t_{n_k-1}} \tau_{n_k-1} dt_{n_k} \int_{t_{n_k}}^1 t^{p-3} dt = \\ &= \frac{1}{(p-2)!} P_{n_k}(x) - \frac{1}{(p-1)!} \int_{x_0}^x \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \\ &\dots \int_{x_{n_k-1}}^{t_{n_k-1}} \tau_{n_k-1} du \geq \frac{1}{(p-2)!} P_{n_k}(x) - \frac{1}{(p-1)!} P_{n_k}(x). \end{aligned}$$

Полагая $x = 1$, находим (6).

* На возможность такого классического доказательства обратил мое внимание проф. Я. А. Тагамлицкий.

Лемма 5. Если $f(x) \in K_\varepsilon^*$, то:

$$I. |f^{(n)}(1-x_n)| \leq |f^{(n+1)}(1-x_{n+1})|, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$II. -f^{(n_k)}(0) \geq \frac{f(1)}{P_{n_k}(1)}.$$

$$III. f^{(n_k+p-3)}(1) \leq \frac{f(1)}{P_{n_k+p-2}(1)}.$$

Доказательство.

$$I. |f^{(n)}(1-x_n)| = |f^{(n)}(1-x_n) - f^{(n)}(x_n)| = |1-2x_n| |f^{(n+1)}(\xi)| \leq |f^{(n+1)}(1-x_{n+1})|.$$

$$II. f(1) = \int_{x_0}^1 \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \int_{x_{n_k-1}}^{t_{n_k-1}} \tau_{n_k-1} \varepsilon_{n_k} f^{(n_k)}(t) dt \leq \leq \varepsilon_{n_k} f^{(n_k)}(0) P_{n_k}(1) = -f^{(n_k)}(0) P_{n_k}(1).$$

III. Если $f(x)$ — неисчезающая функция, то $f(1) \neq 0$. Из леммы 3 следует, что уравнения

$$\varphi(x) = \frac{1}{f(1)} f^{(n_k+p-3)}(x) - \tilde{P}_{n_k+p-2}^{(n_k+p-3)}(x) = 0$$

и

$$\varphi'(x) = 0 \quad (1)$$

имеют, соответственно, корни ξ' и $\xi'' \in (0, 1)$. Нетрудно видеть, что $0 < \xi'' < \xi'$.

и $\tilde{P}_{n_k+p-2}^{(n_k+p-3)}(x) = \frac{x}{P_{n_k+p-2}(1)}$. Мы утверждаем, что $\varphi(1) \leq 0$. Действительно,

допустим, что $\varphi(1) > 0$. Тогда будем иметь $\varphi(1) = \varphi(1) - \varphi(\xi') = (1-\xi')(\eta' - \xi'')\varphi''(\eta'') > 0$, где $1 > \eta' > \xi' > \xi''$, следовательно,

$\varphi''(\eta'') > 0$. Но $\varphi_x = \frac{1}{f(1)} f^{(n_k+p-1)}(x) \leq 0$, $x \in [0, 1]$, т. е. $\varphi(1) \leq 0$.

С другой стороны, $\varphi(1) = \frac{1}{f(1)} f^{(n_k+p-3)}(1) - \frac{1}{P_{n_k+p-2}(1)} \leq 0$, что доказывает III.

Лемма 6. Если $f(x)$ и $g(x)$ принадлежит K_ε^* и $f(1) = 1$, $g(1) < \frac{p-2}{(p-1)!}$, то функция $h(x) = f(x) - g(x)$ тоже принадлежит K_ε^* .

Доказательство. Из леммы 5 и (6) находим

$$|g^{(n_k+1)}(1)| \leq |g^{(n_k+p-3)}(1)| \leq \frac{g(1)}{P_{n_k+p-2}(1)} < \frac{p-2}{(p-1)!} \frac{(p-1)!}{p-2} \frac{1}{P_{n_k}(1)} \leq |f^{(n_k)}(0)|,$$

т. е.

$$|g^{(n_k+1)}(1)| < |f^{(n_k)}(0)|. \quad (7)$$

Нетрудно видеть, что

$$-f^{(n_k)}(x) \geq (1-x)|f^{(n_k)}(0)|, \quad -g^{(n_k)}(x) \leq (1-x)|g^{(n_k+1)}(1)|, \quad (8)$$

так как $\varepsilon_{n_k} = -1$, $\varepsilon_{n_k+1} = \varepsilon_{n_k+2} = 1$. Из (7) и (8) следует, что уравнение $f^{(n_k)}(x) - g^{(n_k)}(x) = 0$ не имеет решения в интервале $(0, 1)$. Отсюда, в силу леммы 4, следует, что функция $h(x) = f(x) - g(x)$ регулярно монотонна на сегменте $[0, 1]$, так как последовательность $\{n_k\}$ неограниченна. С другой стороны, $h^{(n)}(x_n) = 0$, $n = 0, 1, 2, \dots$, и $h(x) \geq 0$ для $x \in [0, 1]$. Из этого следует, что $h(x) \in K_\varepsilon^*$.

Как мы уже отметили, существует неисчезающая функция $R_\varepsilon(x) \in K_\varepsilon^*$, для которой $R_\varepsilon(1) = 1$.

Лемма 7. Если $f(x) \in K_\varepsilon^*$, то $f(x) = AR_\varepsilon(x)$, где $A = f(1) \geq 0$.
Доказательство. Функция

$$h(x) = R_\varepsilon(x) - cf(x) \in K_\varepsilon^*, \quad (9)$$

если $0 \leq c < \frac{p-2}{f(1)(p-1)}$. Обозначим через c_0 наибольшую постоянную c , удовлетворяющую (9). Таковая существует в силу замкнутости K_ε^* . Докажем, что $R_\varepsilon(x) - c_0 f(x) \equiv 0$. Если это не так, то $R_\varepsilon(1) - c_0 f(1) > 0$ и, в силу леммы 6, существует константа $\rho > 0$, для которой $h_1(x) = h(x) - \rho f(x) \in K_\varepsilon^*$. Но $h_1(x) = R_\varepsilon(x) - (c_0 + \rho)f(x)$, что противоречит выбору c_0 . Пользуясь леммой 2, можно показать, что существует предел

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{P_n(x)}{P_n(1)} = R_\varepsilon(x), \quad x \in [0, 1].$$

Нетрудно видеть, что лемма 7 представляет собой только другую формулировку теоремы 1.

Заметим, что условие (A) выполняется тогда и только тогда, когда последовательность типовых чисел ⁽⁵⁾ $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n, \dots$ содержит ограниченную частичную последовательность.

Если последовательность ε периодична и ее примитивный период $q \geq 3$, то последовательность ε удовлетворяет условию (A).

В ⁽¹⁾ доказывается, что если ε периодична и q — ее период, то $R_\varepsilon(x)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$f^{(q)}(x) = \alpha^q f(x), \quad \alpha > 0.$$

Это утверждение следует из леммы 7 вследствие того, что, если $f(x) \in K_\varepsilon^*$, то и $f^{(q)}(x) \in K_\varepsilon^*$.

Математический институт
Софийского университета
София, Болгария

Поступило
3 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Сендов, ДАН, 110, № 1, 27 (1956). ² Я. А. Тагамлики, Годишник на Софийск. унив., 48, кн. 1, ч. 1, 69 (1953—1954). ³ С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, 1952, стр. 370—425. ⁴ С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 2, 1954, стр. 493—516. ⁵ С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, 1952, стр. 350—360.

И. В. СУХАРЕВСКИЙ

О λ -УСТОЙЧИВОСТИ РЕШЕНИЙ ОПЕРАТОРНЫХ УРАВНЕНИЙ В ПРОСТРАНСТВЕ БАНАХА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 15 VII 1957)

Пусть при каждом λ из односвязной области Λ плоскости комплексного переменного определен линейный вполне непрерывный оператор $A_{(\lambda)}$ отображающий банахово пространство E в $E_{(\lambda)} \subset E$, причем $A_{(\lambda)}$ аналитически зависит от λ в области Λ в смысле сходимости по норме: в окрестности каждой точки $\lambda_0 \in \Lambda$

$$A_{(\lambda)} = \sum_{j=0}^{+\infty} (\lambda - \lambda_0)^j A_j, \quad (1)$$

где A_j — линейные (ограниченные) операторы. Допустим, что $A_{(\lambda)}$ обладает хотя одной регулярной точкой в Λ . Тогда $(1,2)$ $R_{(\lambda)} = (I - A_{(\lambda)})^{-1}$ — мероморфный в Λ оператор.

Обозначим через F_λ подпространство пространства E , состоящее из таких элементов f , что уравнение

$$u - A_{(\lambda)} u = f \quad (2)$$

при фиксированном $\lambda \in \Lambda$ разрешимо. Решение уравнения (2) в регулярной точке λ ($F_\lambda = E$) будем обозначать через u_λ .

Определение. Значение $\lambda_0 \in \Lambda$ назовем точкой устойчивости оператора $A_{(\lambda)}$, если при каждом $f \in F_{\lambda_0}$ существует

$$\lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0} u_\lambda = u_{(\lambda_0)} \quad (3)$$

в смысле сильной сходимости*.

При этом, очевидно, $u_{(\lambda_0)}$ есть решение уравнения (2) при $\lambda = \lambda_0$, и если точка λ_0 регулярна, то $u_{(\lambda_0)} = u_{\lambda_0}$. Решение $u_{(\lambda_0)}$ мы назовем λ -устойчивым.

К точкам устойчивости принадлежат, очевидно, все регулярные точки оператора $A_{(\lambda)}$. Но точки спектра могут и не быть устойчивыми в указанном выше смысле. Например, если $A_{(\lambda)} = \lambda A$, то ни один кратный полкорезольвенты не является точкой устойчивости (это непосредственно следует из теоремы 1 настоящей заметки). Цель настоящей заметки состоит в выяснении критериев устойчивости точек спектра оператора $A_{(\lambda)}$, зависящего от параметра λ вообще нелинейно, и свойств λ -устойчивых решений.

Пусть λ_0 — точка спектра оператора $A_{(\lambda)}$, в окрестности которого $R_{(\lambda)}$ имеет разложение

$$R_{(\lambda)} = \sum_{j=-m}^{+\infty} (\lambda - \lambda_0)^j R_j;$$

* Нетрудно показать, что, если предел (3) не существует в смысле сильной сходимости, то он не существует и в смысле слабой сходимости.

$\{u_j\}_{j=1}^n$ — базис собственного подпространства E_0 оператора $A_{(\lambda_0)}$; $\{V_j\}_{j=1}^n$ — базис собственного подпространства E_0^* сопряженного оператора $A_{(\lambda_0)}^*$ ($E_0^* \subset E^*$; E^* — пространство функционалов, сопряженное с E).

Из разложений (1), (4) и равенств

$$R_{(\lambda)}(I - A_{(\lambda)}) = (I - A_{(\lambda)})R_{(\lambda)} = I \quad (4)$$

следует, что

$$(I - A_0)R_k = \begin{cases} 0 & \text{при } k = -m; \\ I + \sum_{j=1}^m A_j R_{-j} & \text{при } k = 0; \\ \sum_{j=1}^{m+k} A_j R_{k-j} & \text{при } k > -m, k \neq 0; \end{cases} \quad (5)$$

$$R_k(I - A_0) = \begin{cases} 0 & \text{при } k = -m; \\ I + \sum_{j=1}^m R_{-j}A_j & \text{при } k = 0; \\ \sum_{j=1}^{m+k} R_{k-j}A_j & \text{при } k > -m, k \neq 0. \end{cases} \quad (6)$$

Из равенств (5), (6) видно, что операторы $R_{-1}, R_{-2}, \dots, R_{-m}$ конечного ранга, причем

$$R_{-m}f = \sum_{i,j=1}^n \gamma_{ij} u_i V_j(f) \quad (7)$$

(γ_{ij} — скаляры). При помощи тех же равенств (5), (6) легко установить следующее предложение.

Теорема 1. *Всякий простой полюс λ_0 резольвенты есть точка устойчивости, причем λ -устойчивое решение $u_{(\lambda_0)}$ однозначно выделяется из n -параметрического семейства решений уравнения*

$$u - A_{(\lambda_0)}u = f \quad (f \in F_{\lambda_0}) \quad (8)$$

условиями

$$V_j(A_1 u_{(\lambda_0)}) = 0 \quad (j = 1, \dots, n). \quad (9)$$

Если же λ_0 — кратный полюс резольвенты и при этом функционалы $\omega_j(f) = V_j(A_1 f)$ ($j = 1, 2, \dots, n$) линейно независимы в E , то λ_0 не принадлежит к точкам устойчивости.

В связи с этой теоремой представляет интерес получение необходимого и достаточного условия, при котором собственное значение λ_0 есть простой полюс резольвенты. Такое условие содержится в следующей теореме.

Теорема 2. *Для того чтобы полюс λ_0 резольвенты $R_{(\lambda)}$ был простым ($m = 1$), необходимо и достаточно, чтобы*

$$\det \{V_j(A_1 u_i)\} \neq 0, \quad (10)$$

или, что равносильно, чтобы собственные подпространства E_0 и E_0^* имели базисы $\{u_i^0\}$, $\{V_i^0\}$, биортогональные относительно оператора A_1 :

$$V_i^0(A_1 u_j^0) = \delta_{ij}. \quad (11)$$

Теорема 2 является обобщением известного результата Гурса⁽³⁾ о резольвентных ядрах, отвечающих уравнениям Фредгольма.

Теорема 3. Пусть λ_0 — собственное значение ранга $n = 1$ (при этом вообще кратность полюса $m \geq 1$); u_1 — собственный элемент оператора $A_{(\lambda_0)} = A_0$; V_1 — собственный функционал сопряженного оператора $A_{(\lambda_0)}^*$. Тогда необходимое и достаточное условие принадлежности λ_0 к точкам устойчивости состоит в том, чтобы

$$V_1(A_s u_1) \neq 0, \quad (12)$$

где индекс s определен условием: $V_1(A_s f)$ — первый не равный тождественно нулю функционал в последовательности *

$$V_1(A_1 f), V_1(A_2 f), \dots, V_1(A_k f), \dots \quad (13)$$

При этом характеристическим свойством, выделяющим λ -устойчивое решение $u_{(\lambda_0)}$ из семейства решений уравнения (2) при $\lambda = \lambda_0$ и $f \in F_{(\lambda_0)}$, является равенство

$$V_1(A_s u_{(\lambda_0)}) = 0. \quad (14)$$

Доказательство. Отметим прежде всего, что λ_0 является точкой устойчивости тогда и только тогда, когда $R_{-k} f = 0$ ($k = 1, 2, \dots, m$) при любом $f \in F_{\lambda_0}$. Но для этого необходимо и достаточно, чтобы при всех $f \in E$

$$R_{-k} f = z_{m-k} V_1(f) \quad (k = 1, 2, \dots, m), \quad (15)$$

где z_{m-k} — некоторые фиксированные элементы пространства E . Достаточность таких представлений операторов R_{-k} очевидна. Необходимость же можно легко установить при помощи равенств (5).

Допустим сначала, что $s = 1$, т. е.

$$V_1(A_1 f) \neq 0.$$

Если при этом $V_1(A_1 u_1) \neq 0$, то, в силу теорем 1 и 2, λ_0 — точка устойчивости и λ -устойчивое решение удовлетворяет условию (14) при $s = 1$. Пусть теперь $V_1(A_1 u_1) = 0$ и, следовательно (по теореме 2), $m > 1$. Тогда (см. (7)) $R_{-m} f = \gamma u_1 V_1(f)$ ($\gamma \neq 0$) и

$$R_{-m+1}(I - A_0)f = \gamma u_1 V_1(A_1 f),$$

и, так как $V_1(A_1 f) \neq 0$, то R_{-m+1} не представим в виде (15) и, таким образом, λ_0 не является точкой устойчивости.

Рассмотрим случай $s > 1$. Тогда $m > 1$ и

$$R_{-m+j} f = z_j V_1(f) \quad (1 \leq j < \mu = \min\{s, m\}). \quad (16)$$

Действительно,

$$(I - A_0) R_{-m+1} f = \gamma A_1 u_1 \cdot V_1(f),$$

откуда

$$R_{-m+1} f = u_1 V(f) + x_1 V_1(f) \quad (V \in E^*, x_1 \in E).$$

Но

$$R_{-m+1}(I - A_0)f = \gamma u_1 V_1(A_1 f) = 0,$$

следовательно, $V = \alpha V_1$ (α — скаляр) и представление (16) при $j = 1$ имеет место. Аналогично, если $\mu > 2$, то

$$(I - A_0) R_{-m+2} f = \gamma A_2 u_1 \cdot V_1(f) + A_1 z_1 \cdot V_1(f) = x_2 \cdot V_1(f),$$

$$R_{-m+2}(I - A_0)f = \gamma u_1 \cdot V_1(A_2 f) + z_1 \cdot V_1(A_1 f) = 0,$$

откуда следует, что (16) справедливо и при $j = 2$, и т. д.

* Легко видеть, что такой индекс s всегда существует: если бы при всех $k = 1, 2, \dots$ и любом $f \in E$ $V_1(A_k f) = 0$, то в некотором круге $|\lambda - \lambda_0| < \rho$ было бы $V_1(A_{(\lambda)} f) = V_1(A_{(\lambda_0)} f) = V_1(f)$, что невозможно, ибо спектр оператора $A_{(\lambda)}$ дискретен.

Покажем теперь, что $m \geq s$ и, следовательно, $\mu = s$.

Если бы было $m < s$, то из (6) и (16) следовало бы, что $R_0(I - A_0)u_1 = u_1 + \sum_{j=1}^m R_{-j}A_j u_1 = u_1 + \sum_{j=1}^m z_{m-j}V_1(A_j u_1) = u_1$, что невозможно, так как $(I - A_0)u_1 = 0$. Итак, $m \geq s$.

Если $m = s$, то $0 = R_0(I - A_0)u_1 = u_1 + \sum_{j=1}^{m-1} z_{m-j}V_1(A_j u_1) + R_{-m}A_m u_1 = u_1 \{1 + \gamma V_1(A_m u_1)\}$, откуда $\gamma V_1(A_m u_1) = \gamma V_1(A_s u_1) = -1$, т. е. $V_1(A_s u_1) \neq 0$.

Если же $m > s$, то $0 = R_{-m+s}(I - A_0)u_1 = \sum_{j=0}^{s-1} R_{-m+j}A_{s-j}u_1 = \gamma u_1 V_1(A_s u_1) + \sum_{j=1}^{s-1} z_j V_1(A_{s-j}u_1) = \gamma u_1 V_1(A_s u_1)$, и, таким образом, $V_1(A_s u_1) = 0$.

Итак, если $V_1(A_s u_1) \neq 0$, то $m > s$; если же $V_1(A_s u_1) = 0$, то $m > s$. В первом случае, как это видно из (16), λ_0 — точка устойчивости. Во втором случае ($m > s$) $R_{-m+s}(I - A_0)f = \gamma u_1 V_1(A_s f) \neq 0$. Следовательно, R_{-m+s} не представим в виде (15) и λ_0 не является точкой устойчивости.

Далее, если $m = s$, то, очевидно, $u_{(\lambda_0)} = R_0 f$ ($f \in F_{\lambda_0}$). Кроме того, из (5) следует, что

$$(I - A_0)R_s f = \sum_{j=1}^{2s} A_j R_{s-j} f = \sum_{j=1}^{s-1} A_j R_{s-j} f + A_s R_0 f \quad (f \in F_{\lambda_0}),$$

откуда

$$V_1(A_s R_0 f) = V_1((I - A_0)R_s f) - \sum_{j=1}^{s-1} V_1(A_j R_{s-j} f) = 0 \quad (f \in F_{\lambda_0}).$$

Таким образом, $V_1(A_s u_{(\lambda_0)}) = 0$, причем, так как $V_1(A_s u_1) \neq 0$, это условие однозначно выделяет λ -устойчивое решение $u_{(\lambda_0)}$ из однопараметрического семейства решений, чем и завершается доказательство теоремы.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
12 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Ц. Г о х б е р г, ДАН, 78, № 4, 629 (1951). ² Д. Р. Х а р а з о в, Тр. Тбилисс. матем. инст. АН ГрузССР, 19, 163 (1953). ³ Э. Г у р с а, Курс математического анализа, 3, ч. II, 1934, стр. 83—84.

Б. Я. ГЕЛЬЧИНСКИЙ

ОТРАЖЕНИЕ И ПРЕЛОМЛЕНИЕ УПРУГОЙ ВОЛНЫ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ В СЛУЧАЕ КРИВОЛИНЕЙНОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 12 VII 1957)

В приложениях представляет интерес проблема отражения и преломления нестационарных волн от произвольной поверхности раздела двух упругих сред. Если рассматривать эту проблему при помощи лучевого метода ⁽¹⁾, то она естественным образом разбивается на две задачи: 1) определение полей отраженных и преломленных волн в области применимости геометрической оптики упругих волн и 2) изучение головных (диффрагированных) волн. В настоящей заметке рассматривается (в нулевом приближении лучевого метода) первая задача. В этом приближении оказывается, что выполняется принцип изолированного элемента. Далее определяется поле отраженной (преломленной) волны в любой точке. Вторую задачу в случае произвольной поверхности раздела разрешить пока не удается.

Пусть две упругие среды, характеризуемые параметрами λ_i, μ_i и ρ_i , разделены поверхностью S произвольной формы, при переходе через которую остаются непрерывными составляющие смещения и напряжения. На поверхность S падает упругая волна, фронт которой совпадает с движущейся поверхностью Σ_1 . В предположении, что в каждой точке S и Σ_1 существуют непрерывные радиусы кривизны, требуется определить поля отраженных и преломленных волн. Поля смещений волн целесообразно искать в окрестности волновых фронтов (поверхностей разрыва $t = \tau_v(x, y, z)$) в виде

$$u_v = \text{Im} \sum_{n=0}^{\infty} u_n^{(v)} f_n(t - \tau_v), \quad (1)$$

где

$$u_n^{(v)} = \sum_{k=1}^3 u_{n,k}^{(v)} t_k^{(v)}; \quad (2)$$

$$u_{n,k}^{(v)} = J_{n,k}^{(v)} e^{i x_{n,k}^{(v)}} \quad (k = 1, 2, 3); \quad (3)$$

$$f_n(t - \tau_v) = \int_{\omega_0}^{\infty} \frac{e^{i\omega(t-\tau_v)}}{[i\omega]^{n+1}} d\omega \quad (\omega_0 > 1). \quad (4)$$

Величина $\tau_v(x, y, z)$ является эйконалом соответствующего возмущения. Будем считать, что индекс $v = 1$ отвечает заданной падающей волне, а индексы $v = 2, 3, \dots$ относятся к искомым полям отраженных и преломленных волн. Величину $u_{n,k}^{(v)}$ будем называть комплексной амплитудой n -го приближения в k -й компоненте. Единичные векторы $t_k^{(v)}$ ($k = 1, 2, 3$) удобно выбирать так, чтобы $t_1^{(v)}$ и $t_2^{(v)}$ лежали в плоскости, касательной

к поверхности Σ , фронта волны, имеющей индекс ν , а орт $\mathbf{t}_3^{(\nu)}$ был направлен вдоль нормали к этой поверхности в сторону распространения волны. Из уравнений Ламе следует, что в общем случае $\chi_{n,1}^{(\nu)} \neq \chi_{n,2}^{(\nu)} \neq \chi_{n,3}^{(\nu)}$ ($n \geq 1$).

Мы будем интересоваться нулевым приближением. Если при этом индекс ν отвечает поперечной волне, то, как известно, волна оказывается поляризованной в плоскости, касательной к соответствующей поверхности фронта, т. е. можно считать $u_{0,3}^{(\nu)} = 0$. При рассмотрении процессов отражения орты целесообразно выбирать так, чтобы $\mathbf{t}_1^{(\nu)}$ лежал в плоскости падения, а $\mathbf{t}_2^{(\nu)}$ в перпендикулярной к ней плоскости.

В случае продольной волны первое слагаемое ряда (1) оказывается линейно поляризованным, т. е. можно положить $u_{0,1}^{(\nu)} = u_{0,2}^{(\nu)} = 0$.

Если подставить разложения (1) для падающей, отраженных и преломленных волн* в граничные условия и приравнять друг другу коэффициенты, стоящие перед функциями $f_n(t - \tau)$ и их производными, имеющими одинаковый характер разрыва, то получается алгебраическая система для комплексных интенсивностей $u_{n,k}^{(\nu)}$.

Решения алгебраической системы для коэффициентов, стоящих перед функцией $f'_0(t - \tau)$, имеющей наиболее сильный разрыв, могут быть записаны в виде

$$u_{0,k}^{(\nu)}|_{\text{на } S} \equiv V_k^{(\nu)} = u_{0,k}^{(1)} x_k^{(1\nu)} \quad (k = 1, 2; \nu = 2, \dots, 5), \quad (5)$$

где $x_k^{(1\nu)}$ — соответствующий комплексный коэффициент отражения (преломления) для плоской волны, падающей на плоскость раздела под тем же углом падения α . Формула (5) применима только в освещенной области.

Из выражения (5) видно, что для нулевого члена (1) выполняется принцип изолированного элемента, т. е. падающая упругая волна отражается от криволинейной границы в каждой точке так, как отражалась бы плоская волна от малого элемента плоскости, проходящей через ту же точку. Обычно этот принцип постулируется⁽²⁾.

Чтобы определить главную часть поля отраженной (преломленной) волны в любой точке M , следует учесть геометрическое расхождение соответствующей волны, которое мы обозначим через $\sqrt{d\sigma_0^{(\nu)}/d\tau^{(\nu)}}$. Тогда комплексная интенсивность в точке M определяется из

$$u_{0,k}^{(\nu)} = V_k^{(\nu)} \sqrt{\frac{d\sigma_0^{(\nu)}}{d\tau^{(\nu)}}}. \quad (6)$$

Легко видеть, что в однородной изотропной среде

$$\sqrt{\frac{d\sigma_0^{(\nu)}}{d\tau^{(\nu)}}} = \sqrt{\frac{r_1^{(\nu)} r_2^{(\nu)}}{(r_1^{(\nu)} + l)(r_2^{(\nu)} + l)}}, \quad (7)$$

где $r_1^{(\nu)}, r_2^{(\nu)}$ — главные радиусы кривизны поверхности фронта отраженной (преломленной) волны в точке падения A ; l — расстояние вдоль луча от точки A до точки M .

Если определить $r_1^{(\nu)}, r_2^{(\nu)}$ при помощи простых геометрических рассуждений** и воспользоваться формулой (7), то для геометрического расхож-

* Для углов падения α , больших предельного угла, необходимо учесть поля экранированных (поверхностных) волн, имеющих разрывы только на границе S .

** Явных выражений для $r_i^{(\nu)}$ мы здесь не приводим.

дения отраженной (преломленной) волны удастся получить выражение

$$\sqrt{\frac{d\sigma_0^{(v)}}{d\sigma^{(v)}}} = \frac{\cos \beta_v}{\sqrt{\cos^2 \beta_v + (A_v + B_v \cos^2 \beta_v) l + (A_v B_v - C_v^2) l^2}}, \quad (8)$$

в котором

$$\begin{aligned} A_v &= \frac{m_v \cos^2 \alpha}{r_{11}^{(1)}} + \frac{m_v \cos \alpha \pm \cos \beta_v}{R_{11}}, \\ B_v &= \frac{m_v}{r_*^{(1)}} + \frac{m_v \cos \alpha \pm \cos \beta_v}{R_*}, \\ C_v &= \mp \left[\frac{m_v \cos \alpha \sin 2\psi^{(1)}}{2} \left(\frac{1}{r_1^{(1)}} - \frac{1}{r_2^{(1)}} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(m_v \cos \alpha \pm \cos \beta_v) \sin 2\Phi}{2} \left(\frac{2}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \right], \\ m_v &= \frac{v_v}{v_1}. \end{aligned} \quad (9)$$

В формулах (9) введены следующие обозначения: β_v — угол отражения (преломления); R_1, R_2 и $r_1^{(1)}, r_2^{(1)}$ — главные радиусы кривизны поверхностей S и Σ_1 ; R_{11} и $r_{11}^{(1)}$ — радиусы кривизны нормальных сечений поверхностей S и Σ_1 в плоскости падения; R_* и $r_*^{(1)}$ — радиусы кривизны нормальных сечений поверхностей S и Σ_1 в плоскости, перпендикулярной плоскости падения; Φ и $\psi^{(1)}$ — углы, образованные между плоскостью падения и главными плоскостями поверхностей S и Σ_1 .

Нормаль к поверхности S образует тупой угол с ортом $t_3^{(1)}$. Радиусы кривизны нормальных сечений поверхностей Σ_v и S считаются положительными, если соответствующие этим поверхностям орты нормалей направлены в сторону от центров кривизны нормальных сечений. Все эти величины определяются в точке падения. В формулах (9) верхний знак относится к отраженной волне, а нижний — к преломленной.

Геометрическое расхождение обращается в бесконечность в точках фокусировки (при $l = -r_i^{(v)}$) и становится чисто мнимым, когда $r_{k_1}^{(v)} < l < r_{k_2}^{(v)}$. Из формул (1) — (4) следует, что комплексность геометрического расхождения приводит к изменению типа разрыва.

В заключение отметим, что формула (8) переходит в формулу Риблета — Баркера⁽³⁾ (при $m = 1$, $r_1^{(1)} = r_2^{(1)}$). В некоторых частных случаях удается доказать ее тождественность с тензорной формулой В. А. Фока⁽⁴⁾.

Автор считает приятным долгом принести благодарность Г. И. Петрашину за ряд ценных советов.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
21 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Б а б и ч, ДАН, 110, № 3, 355 (1956). ² Г. А. С к у р и д и н, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 2, 160 (1957). ³ Н. J. Riblet, C. B. Barker, J. Appl. Phys., 19, № 1, 63 (1948). ⁴ В. А. Ф о к, ЖЭТФ, 20, № 11, 961 (1950).

А. А. АРШИНОВ и А. К. МУСИН

ТЕРМОЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 10 VI 1957)

Вопрос об эмиссии электронов с углеродных частиц возник в связи с попытками объяснения аномально высокой электронной концентрации, наблюдавшейся ^(1,2) в богатых углеводородных пламенах. Этот вопрос рассматривался в работе ⁽³⁾, в которой, однако, не учитывался обратный процесс — рекомбинация электронов с положительно заряженными углеродными частицами. В такой постановке задача не приводит к конечному равновесному значению электронной концентрации.

Рассмотрим эмиссию электронов с углеродных частиц с учетом обратного процесса. Скорость изменения концентрации электронов n_e , обусловленная процессами эмиссии и рекомбинации, будет

$$\frac{dn_e}{dt} = n_e \frac{AS}{e} T^2 \exp\left(\frac{-\varphi}{kT}\right) - \alpha n_e n_+, \quad (1)$$

где A — постоянная эмиссии; S — площадь поверхности эмитирующей частицы; e — заряд электрона; T — абсолютная температура; φ — работа выхода; k — постоянная Больцмана; α — коэффициент рекомбинации; n — общая концентрация углеродных частиц и n_+ — концентрация заряженных углеродных частиц. Заметим, что использованная в (1) формула Ричардсона — Дешмена, выведенная для металлов, для графита справедлива лишь приближенно.

Считая все углеродные частицы одинаковыми и равноправными, можно написать: $S = 4\pi r^2$, где r — радиус частицы; $n_e = mn_+$, где m — заряд частицы в единицах e ; $n_+ = n$ (в силу равноправия частиц); $\varphi = \varphi_0 + me^2/r$, где φ_0 — начальная работа выхода, а член me^2/r учитывает увеличение работы выхода за счет заряда частицы. Принимая сечение процесса рекомбинации в первом приближении равным πr^2 , мы получаем $\alpha = \pi r^2 \bar{V}_e$, где $\bar{V}_e = (8kT/\pi m_e)^{1/2}$ — скорость электрона, m_e — масса электрона.

Подставляя в (1) выражения для S , n_e , n_+ , α и φ , получим

$$\frac{dn_e}{dt} = n\pi r^2 \left[\frac{4AT^2}{e} \exp\left(-\frac{\varphi_0 + me^2/r}{kT}\right) - \left(\frac{8kT}{\pi m_e}\right)^{1/2} mn \right]. \quad (1')$$

При равновесии $dn_e/dt = 0$ и, следовательно,

$$4AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi_0 + me^2/r}{kT}\right) = em_0 n \left(\frac{8kT}{\pi m_e}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

где m_0 — заряд углеродной частицы, достигаемый при равновесии. Уравнение (2) сильно упрощается при $e^2 m_0/r \ll \varphi_0$, т. е. если заряд частицы существенно не увеличивает начальную работы выхода. В этом случае равновесная концентрация электронов $n_e^0 = m_0 n$ будет

$$n_e^0 = \frac{4AT^2 \exp(-\varphi_0/kT)}{e(8kT/\pi m_e)^{1/2}}, \quad (3)$$

т. е. n_e^0 не зависит ни от числа частиц, ни от их размеров! Этот поразительный с первого взгляда результат легко объясняется, если n_e^0 рассматривать как концентрацию (давление) насыщенных паров электронов над твердой углеродной фазой.

Методы статистической термодинамики позволяют найти n_e^0 из рассмотрения равновесия

$$C_{ТВ} \rightleftharpoons C_{ТВ}^+ + e^-, \quad k = n_e^0,$$

причем для константы равновесия k или для n_e^0 получается выражение

$$n_e^0 = \frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{\varphi_0}{kT}\right). \tag{4}$$

Формула (3) совпадает с (4), если в (3) подставить теоретическое значение постоянной Ричардсона $A = 4\pi m_e e k^2 / h^3 = 120 \text{ а/см}^2 \text{ град}^2$. (Для графита экспериментальное значение $A = 48 \pm 25 \text{ а/см}^2 \text{ град}^2$ (4). Отличия от теоретического значения A связано в основном с отражением электронов от поверхности кристалла.)

Из (2) и (3) следует, что равновесная концентрация электронов n_e^* с учетом поправки на увеличение работы выхода будет

$$n_e^* = n_e^0 \exp(-e^2 m_0 / r kT). \tag{5}$$

Таким образом, при $T = \text{const}$ n_e^* является функцией отношения заряда частицы m_0 к ее радиусу r . Из (5) можно найти m_0/r , если известно n_e^* . Концентрация электронов n_e^* в богатых $C_2H_2 - O_2$ пламенах измерялась в работе (1). В табл. 1 приведены значения n_e^* , взятые из работы (1), также: n_e^0 , рассчитанные по формуле (4) для $\varphi_0 = 4,35 \text{ эв}$ (4); m_0/r и $e^2 m_0/r$, найденные из (5) и $\varphi = \varphi_0 + e^2 m_0/r$ — работа выхода при равновесии.

Таблица 1

C_2H_2/O_2	$T, ^\circ K$	$n_e^*, \text{см}^{-3}$	$n_e^0, \text{см}^{-3}$	n_e^0/n_e^*	$m_0/r, \text{см}^{-1}$	$e^2 m_0/r, \text{эв}$	$\varphi, \text{эв}$
1,5	3285	$3,47 \cdot 10^{10}$	$1,74 \cdot 10^{14}$	$5,02 \cdot 10^3$	$1,68 \cdot 10^7$	2,42	6,77
2,25	3195	$1,42 \cdot 10^{10}$	$1,09 \cdot 10^{14}$	$7,69 \cdot 10^3$	$1,71 \cdot 10^7$	2,46	6,81
4,0	3090	$6,44 \cdot 10^9$	$6,03 \cdot 10^{13}$	$9,38 \cdot 10^3$	$1,69 \cdot 10^7$	2,43	6,78

Из табл. 1 видно, что при $T = 3300 \div 3100^\circ K$ работа выхода и углеродных частиц равна $\sim 6,8 \text{ эв}$, т. е. на 2,45 эв больше начальной работы выхода $\varphi_0 = 4,35 \text{ эв}$. Этому соответствует $m_0/r = 1,7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 2

$r, \text{см}$	m_0	$n, \text{см}^{-3}$	$\Sigma n_C, \text{см}^{-3}$
10^{-7}	1,7	$2 \cdot 10^{10}$	10^{19}
10^{-6}	17	$2 \cdot 10^9$	10^{18}
10^{-5}	170	$2 \cdot 10^8$	10^{17}
10^{-4}	1700	$2 \cdot 10^7$	10^{16}

В табл. 2 приведены: значения заряда частиц m_0 для различных r , концентрация углеродных частиц n , найденная из соотношения $n_e^* = m_0 n$ для $T = 3285^\circ K$ а также полное число атомов углерода Σn_C , сконденсированных в этих частицах. Частицы $r < 10^{-6} \text{ см}$, видимо, еще не образуют кристаллической структуры с работой выхода 4,35 эв и, следовательно, не могут эффективно участвовать в эмиссии. Частицы с $r > 10^{-5} \text{ см}$ не могут обеспечить наблюдаемую концентрацию n_e^* , так как Σn_C для них превышает общее содержание углерода в пламени, равное $\sim 10^{18} \text{ атомов/см}^3$. Таким образом концентрацию электронов должны создавать в основном частицы с размерами

* По данным рентгеноструктурного анализа (5), в C_2H_2 -пламенах углеродные частицы состоят из кристалликов шириной 13 \AA и длиной 21 \AA с постоянными решетками $a = 4,21 \text{ \AA}$ и $c = 7,1 \text{ \AA}$.

рами порядка 10^{-6} см, которым соответствует заряд в несколько десятков электронов.

Рассмотрим вопрос о времени достижения эмиссионного равновесия. Интегрирование уравнения (2) в предположении $\varphi' = \varphi_0 + e^2 m_0 / r$ и $m|_{t=0} = 0$ дает следующее выражение для заряда частиц как функции времени:

$$m = \frac{4\pi r^2 A T^2}{e} \exp\left(-\frac{\varphi'}{kT}\right) \frac{1 - \exp(-\alpha n t)}{\alpha n}. \quad (6)$$

Из (6) видно, что равновесие практически достигается за время $\tau = \frac{1}{n\alpha} = \frac{1}{n\pi r^2 V_e} = \frac{m_0}{n_e \pi r^2 V_e}$, причем τ является завышенной оценкой, так как скорость эмиссии минимальна при $\varphi' = \varphi_0 + e^2 m_0 / r$. При $T = 3285^\circ \text{K}$ для $r = 10^{-6}$ см $\tau = 4 \cdot 10^{-6}$ сек., т. е. равновесие успевает устанавливаться в условиях пламен, где время пребывания частиц $\sim 10^{-3} \div 10^{-2}$ сек.

Поступило
3 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. E. Shuler, J. Weber, J. Chem. Phys., **22**, 491 (1954). ² T. M. Sugden, B. A. Thrush, Nature, **168**, 703 (1951). ³ В. И. Твердохлебов, ДАН, **103**, 1049 (1955). ⁴ G. Glockler, J. W. Sausville, J. Electrochem. Soc., **95**, 292 (1949). ⁵ U. Hofmann D. Wilm, Zs. Elektrochem., **42**, 504 (1936).

Член-корреспондент АН СССР В. Л. ГИНЗБУРГ

КРИТИЧЕСКИЙ ТОК ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК

Исследование поведения сверхпроводящих пленок в магнитном поле позволяет, вообще говоря, определить глубину проникновения слабого магнитного поля в сверхпроводник δ_0 . Для той же цели может служить измерение критического тока, при котором исчезает сверхпроводимость, поскольку в теории ⁽¹⁾ влияние поля и влияние тока учитываются на равных основаниях.

Если использовать пленки, нанесенные на цилиндрическую поверхность (см. ⁽²⁾), где указана также более ранняя литература), то определение критического тока, по-видимому, даже более надежно, чем определение критического поля. В этой связи остановимся на вычислении критического тока несколько подробнее, чем в ⁽¹⁾.

Наибольший интерес представляют тонкие пленки с толщиной $l \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ см. При использовании в качестве подложек цилиндров с диаметром порядка миллиметра такие пленки можно считать плоскими, учитывая цилиндрическую конфигурацию пленки лишь в граничных условиях для поля. Для плоской пленки уравнения, определяющие функцию Ψ и векторный потенциал \mathbf{A} , таковы ⁽¹⁾:

$$\frac{d^2 \Psi_0}{d\xi^2} = \kappa^2 \{ \Psi_0^3 - \Psi_0 + \Psi_0 (a_y^2 + a_z^2) \}; \quad (1)$$

$$\frac{d^2 a_y}{d\xi^2} = \Psi_0^2 a_y, \quad \frac{d^2 a_z}{d\xi^2} = \Psi_0^2 a_z. \quad (2)$$

Здесь и ниже используются обозначения:

$$\xi = \frac{x}{\delta_0}, \quad \delta_0^2 = \frac{mc^2}{4\pi e^2 \Psi_\infty^2}, \quad \Psi_0^2 = \frac{\Psi^2}{\Psi_\infty^2}, \quad (3)$$

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{A}}{\sqrt{2} H_{\text{км}} \delta_0}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2} e}{\hbar c} H_{\text{км}} \delta_0^2, \quad \mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}, \quad \mathbf{h} = \frac{\mathbf{H}}{\sqrt{2} H_{\text{км}}},$$

где $H_{\text{км}}$ — критическое магнитное поле для массового металла.

Пленка предполагается расположенной в плоскости yz так, что ось x ей перпендикулярна; на границах пленки при $x = 0$ и $x = l$ должно соблюдаться условие

$$\xi = 0, \xi = \frac{l}{\delta_0}: \quad \frac{d\Psi_0}{d\xi} = 0. \quad (4)$$

Полный ток направлен по оси цилиндра (ось z); в том же направлении может быть наложено внешнее поле $H_0 = \sqrt{2} H_{\text{км}} h_0$. Поле тока направлено по оси y и на внешней поверхности пленки равно $H_I = \sqrt{2} H_{\text{км}} h_I = 2I / cr$, где I — полный ток, текущий по пленке, и r — радиус цилиндра (используются абсолютные единицы). На внутренней по-

верхности цилиндрической пленки (при $\xi = 0$) поле тока равно нулю. Таким образом, поле в пленке $\mathbf{h}(\xi)$ должно удовлетворять условиям*

$$\xi = 0: \quad h_y = 0, \quad h_z = h_0; \quad \xi = l/\delta_0: \quad h_y = h_I, \quad h_z = h_0. \quad (5)$$

Если толщина удовлетворяет условию

$$\left(\frac{\kappa l}{\delta_0}\right)^2 \ll 1, \quad (6)$$

то можно считать функцию Ψ_0 не зависящей от координат $(1,3)$.

При этом предположении поле \mathbf{h} и соответствующий потенциал \mathbf{a} , удовлетворяющие уравнениям (2) и условиям (5), таковы:

$$\begin{aligned} a_y &= \frac{h_0}{\Psi_0} \left\{ \text{sh } \Psi_0 \xi - \frac{\text{ch } \Psi_0 \xi}{\text{cth}(\Psi_0 l / 2\delta_0)} \right\}, \\ h_z &= \frac{da_y}{d\xi} = h_0 \left\{ \text{ch } \Psi_0 \xi - \frac{\text{sh } \Psi_0 \xi}{\text{cth}(\Psi_0 l / 2\delta_0)} \right\}; \\ a_z &= -\frac{h_I \text{ch } \Psi_0 \xi}{\Psi_0 \text{sh}(\Psi_0 l / \delta_0)}, \quad h_y = -\frac{da_z}{d\xi} = \frac{h_I \text{sh } \Psi_0 \xi}{\text{sh}(\Psi_0 l / \delta_0)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Для определения величины Ψ_0 проинтегрируем уравнение (1) в пределах от $\xi = 0$ до $\xi = l/\delta_0$. Тогда, используя условия (4) и учитывая постоянство Ψ_0 , получаем:

$$\Psi_0^2 = 1 - \frac{\delta_0}{l} - \int_0^{l/\delta_0} (a_y^2 + a_z^2) d\xi. \quad (8)$$

Подставляя сюда решение (7), получаем соотношение для Ψ_0 :

$$(\Psi_0^2 - 1) \Psi_0^2 = -\frac{\left(\frac{H_I}{H_{\text{KM}}}\right)^2 \left\{ 1 + \frac{\text{sh}(2\Psi_0 l / \delta_0)}{2\Psi_0 l / \delta_0} \right\}}{4 \text{sh}^2(\Psi_0 l / \delta_0)} + \frac{\left(\frac{H_0}{H_{\text{KM}}}\right)^2 \left\{ 1 - \frac{\text{sh}(\Psi_0 l / \delta_0)}{\Psi_0 l / \delta_0} \right\}}{4 \text{ch}^2(\Psi_0 l / 2\delta_0)}. \quad (9)$$

Это уравнение имеет решение только пока $H_I \leq H_{\text{IK}}$, что ясно, например, из рис. 1, отвечающего значению $l/\delta_0 = 1$.

Таким образом, критическое поле тока $H_{\text{IK}} = 2I_K / cr$ определяется из условия $dH_I / d\Psi_0 = 0$. График функции $H_{\text{IK}}(l/\delta_0)$ при $H_0 = 0$ представлен на рис. 2. В предельных случаях из (9) легко получить выражения ($\Psi_{0\text{K}}$ — значение Ψ_0 при $H_I = H_{\text{IK}}$):

$$\Psi_{0\text{K}} \frac{l}{\delta_0} \ll 1: \quad \frac{H_{\text{IK}}}{H_{\text{KM}}} = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \frac{l}{\delta_0} \left[1 - \left(\frac{H_0}{H_{\text{KM}}}\right)^2 \frac{l^2}{24\delta_0^2} \right]^{1/2}, \quad (10)$$

$$\Psi_{0\text{K}} = \sqrt{\frac{2}{3} \left[1 - \left(\frac{H_0}{H_{\text{KM}}}\right)^2 \frac{l^2}{24\delta_0^2} \right]^{1/2}};$$

$$\Psi_{0\text{K}} \frac{l}{\delta_0} \gg 1: \quad \frac{H_{\text{IK}}}{H_{\text{KM}}} = \left[\frac{8}{5} \sqrt{\left(\frac{3}{5}\right)^3} \frac{l}{\delta_0} - 2 \left(\frac{H_0}{H_{\text{KM}}}\right)^2 \right]^{1/2}, \quad \Psi_{0\text{K}} = \sqrt{\frac{3}{5}}. \quad (11)$$

* Предполагается, что в пленке не течет полный ток, направленный перпендикулярно оси цилиндра. Это может быть достигнуто охлаждением пленки в заданном поле h_0 из области выше критической температуры T_K или если сделать пленку односвязной с помощью разреза вдоль образующей цилиндра.

При отсутствии тока разрушение сверхпроводимости пленки полем H происходит при значении H_K , которое вычислялось в ^(1,3). Если при этом $l \leq l_K = \sqrt{5} \delta_0$, переход в нормальное состояние носит характер перехода второго рода и

$$\frac{H_K}{H_{KM}} = \frac{\sqrt{24} \delta_0}{l}. \quad (12)$$

Из (10) и (12) следует, что при $H_0 = 0$

$$H_{IK} H_K = \frac{8}{3} H_{KM}^2. \quad (13)$$

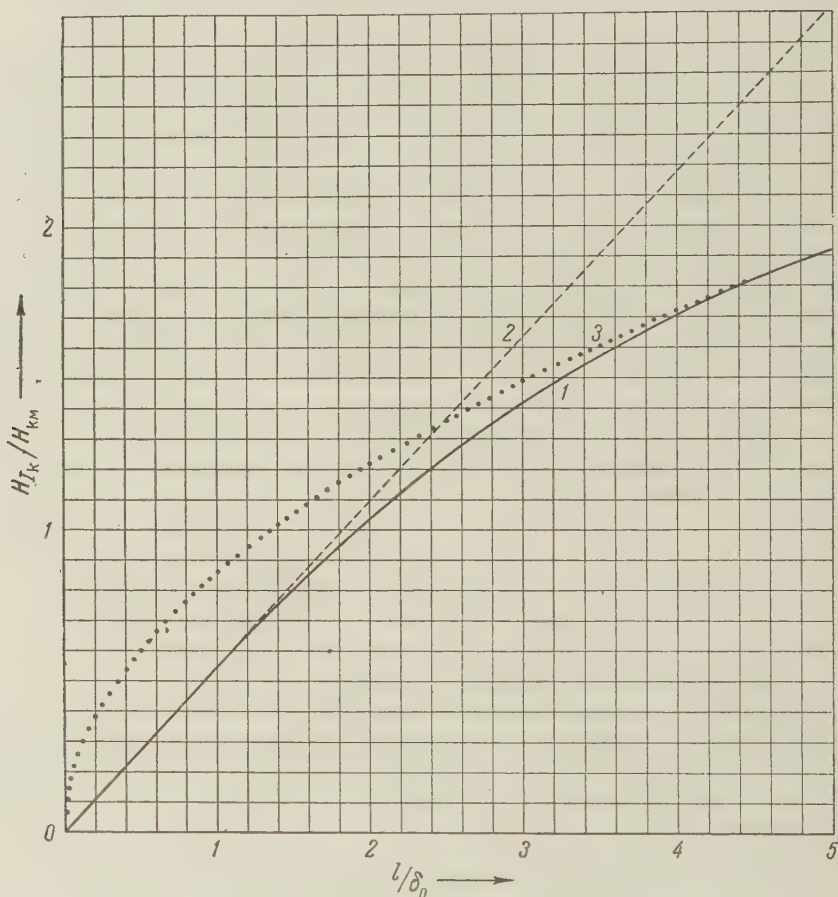


Рис. 2. 1 — по формуле (9) с $H_0 = 0$; 2 — $H_{IK}/H_{KM} = 0,544 l/\delta_0$; 3 — $H_{IK}/H_{KM} = 0,86 \sqrt{l/\delta_0}$

Заметим, что для плоской пленки (а не цилиндра) получается соотношение (9) с заменой в члене, пропорциональном H_I^2 , толщины l на $l/3$ (см. ⁽¹⁾, где $l = 2d$). Учет этого обстоятельства приводит к тому, что использованных в ⁽²⁾ формулах нужно учесть дополнительный множитель 2а. Для проверки теории особенно удобно воспользоваться соотношением (13), так как при этом не нужно независимым образом определять δ_0 и l .

Из экспериментальных данных следует, что обычно, по крайней мере для массивных образцов с хорошей точностью

$$H_{KM} = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 \right], \quad \delta_0 = \frac{\delta_{00}}{\sqrt{1 - (T/T_K)^4}}. \quad (14)$$

Если принять эти выражения, то из (9) или (10), (11) получается вполне определенная температурная зависимость поля H_{Ik} . Вместе с тем нужно отметить, что конкретная форма исходного уравнения (1) связана предположением об определенной зависимости свободной энергии сверхпроводника F_s от Ψ_0^2 , а именно, зависимости

$$F_s = F_n + \frac{H_{\text{KM}}^2}{8\pi} (\Psi_0^4 - 2\Psi_0^2) = F_n + \alpha\Psi^2 + \beta\frac{\Psi^4}{2}.$$

Вопрос об основаниях для такого выбора и возможности рассмотрения более общего случая обсужден в (4). Ограничимся поэтому замечанием, что вблизи T_k этот выбор особенно надежен, а для H_{KM} и δ имеем

$$H_{\text{KM}} = \left| \frac{dH_{\text{KM}}}{dT} \right|_k \Delta T, \quad \delta_0 = \frac{\delta_{00}^*}{(\Delta T)^{1/2}}, \quad \Delta T = T_k - T \ll T_k; \quad (15)$$

Если справедливы выражения (14), то, очевидно,

$$\left| \frac{dH_{\text{KM}}}{dT} \right|_k = \frac{2H_0}{T_k}, \quad \delta'_{00} = \sqrt{\frac{T_k}{4}} \delta_{00}.$$

Величины $|dH_{\text{KM}}/dT|_k$ и δ'_{00} особенно надежно определяются на опыте.

Вблизи T_k формула (10) при $H_0 = 0$ принимает вид

$$H_{Ik} = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \left| \frac{dH_{\text{KM}}}{dT} \right|_k \frac{l}{\delta'_{00}} (\Delta T)^{3/2}. \quad (16)$$

В условиях, когда наблюдается пропорциональность поля H_{Ik} величине $(\Delta T)^{3/2}$, использование выражения (16) должно явиться удобным методом нахождения коэффициента δ'_{00} .

Примечание при корректуре. В последнее время, в связи с построением микроскопической теории сверхпроводимости (препринт соответствующей подробной статьи Бардина, Купера и Шиффера был получен в Москве в конце ноября 1957 г.), выяснилось, что макроскопическая теория (1) может быть в количественном отношении строго справедливой лишь в некоторых предельных случаях. Вместе с тем, более общая теория, пригодная для рассмотрения поведения сверхпроводников в сильных полях и, в частности, для вычисления полей H_k и H_{Ik} , еще не развита. Можно думать, что измерение полей H_k и H_{Ik} для тонких пленок явится удобным методом для экспериментального выявления области применимости результатов, вытекающих из теории (1), а также для проверки более общих формул, которые будут получены в дальнейшем.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
31 X 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 20, 1064 (1950). ² Л. А. Фейнман, А. И. Шальников, ДАН, 108, 823 (1956). ³ В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ, 3, № 1 (1958). ⁴ В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ, 30, 593 (1956); ДАН, 110, 358 (1956).

И. И. МОИСЕЕВ-ОЛЬХОВСКИЙ

ОБ ОДНОЙ ПЛОСКОЙ ЛИНЕЙНОЙ ЗАДАЧЕ ОБОБЩЕННОЙ ГИДРОДИНАМИКИ *

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 19 VI 1957)

1. В работе (1) было показано, что кинетическое уравнение Больцмана является первым приближением в решении «цепочки Боголюбова» по величине n/n_0 (n — плотность числа частиц, $n_0 = 1/r_0^3$, где r_0 — константа короткодействия), а на отношение времени релаксации Δt_p к характерному для рассматриваемого процесса интервалу времени Δt никаких ограничений не налагается. Следовательно, правомерна постановка вопроса о таком методе решения уравнения Больцмана, который не налагал бы ограничений на $\Delta t_p/\Delta t$. Рассмотрим с этой точки зрения метод «моментов». Для этого получим уравнения для моментов унарной функции распределения, не используя уравнений переноса Максвелла или уравнения сохранения сплошной среды, как это сделано в работе (2), а исходя лишь из уравнения Больцмана и известных нормировочных условий. Запишем уравнение Больцмана и нормировочные условия через безразмерную функцию распределения g и безразмерную относительную скорость молекул $\vec{\xi}$:

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dt} + c_e \xi_i \frac{\partial g}{\partial x_i} + \frac{1}{c_e} \frac{\partial g}{\partial \xi_i} \left(X_i - \frac{du_i}{dt} \right) - \xi_j \frac{\partial g}{\partial \xi_j} \left(\frac{d \ln c_e}{dt} + c_e \xi_i \frac{\partial \ln c_e}{\partial x_i} \right) - \\ - \xi_i \frac{\partial g}{\partial \xi_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + g \left[\frac{d \ln (n/c_e^3)}{dt} + c_e \xi_i \frac{\partial \ln (n/c_e^3)}{\partial x_i} \right] = nJ(g, g_1); \quad (1) \\ \int g d\vec{\xi} = 1; \quad \int \xi_i g d\vec{\xi} = 0; \quad \int \xi_i^2 g d\vec{\xi} = 3; \quad P_{ij} = \rho c_e^2 \int \xi_i \xi_j g d\vec{\xi}; \\ q_i = \frac{\rho c_e^3}{2} \int \xi_i \xi_j^2 g d\vec{\xi}; \quad S_{ijk} = \rho c_e^3 \int \xi_i \xi_j \xi_k g d\vec{\xi} \quad \text{и т. д.,} \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} g(t, \mathbf{r}, \vec{\xi}) = f \frac{c_e^3(t, \mathbf{r})}{n(t, \mathbf{r})}; \quad \vec{\xi} = \frac{\mathbf{c}}{c_e}; \quad \xi^2 = \xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2; \\ c_e = \sqrt{\frac{2}{3}} e(t, \mathbf{r}); \quad e(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{\rho} \int \frac{mc^2}{2} f d\mathbf{c}; \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u_i \frac{\partial}{\partial x_i}; \\ J(g, g_1) = \int c_e |\vec{\xi}_1 - \vec{\xi}| \{g' g'_1 - g g_1\} b db d\varphi d\vec{\xi}_1. \end{aligned}$$

Подставим в (1) разложение g по обобщенным полиномам Эрмита $H^{(r)}(\vec{\xi})$ (3)

$$g = g_0 \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{i_1 \dots i_r} \frac{1}{r!} \alpha_{i_1 \dots i_r}^{(r)} H_{i_1 \dots i_r}^{(r)},$$

* Доложено на Всесоюзной акустической конференции 25 VI 1957 г.

где $g_0 = (2\pi)^{-3/2} \exp(-\xi^2/2)$; $\alpha_{i_1 \dots i_r}^{(r)}$ — неизвестные функции t, \mathbf{r} . (В силу ортонормированности $H^{(r)}$ функции $\alpha^{(r)}$ связаны с моментами функции g .) Получим*:

$$\begin{aligned} & \frac{u \alpha_{j_1 \dots j_s}^{(s)}}{dt} + c_e \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \left\{ \alpha_{\gamma j_1 \dots j_s}^{(s+1)} + \sum_{\hat{P}_{j_1 \dots j_s}} \delta_{\gamma j_1} \alpha_{j_2 \dots j_s}^{(s-1)} \right\} + \\ & + \frac{1}{c_e} \left(\frac{du_\gamma}{dt} - X_\gamma \right) \sum_{\hat{P}_{j_1 \dots j_s}} \delta_{\gamma j_1} \alpha_{j_2 \dots j_s}^{(s-1)} + \\ & + \frac{d \ln(n e_e^s)}{dt} \alpha_{j_1 \dots j_s}^{(s)} + 2 \frac{d \ln c_e}{dt} \sum_{\hat{P}_{j_1 \dots j_s}} \delta_{j_1 j_2} \alpha_{j_3 \dots j_s}^{(s-2)} + \\ & + c_e \frac{\partial \ln(n e_e^{s+1})}{\partial x_\gamma} \left\{ \alpha_{\gamma j_1 \dots j_s}^{(s+1)} + \sum_{\hat{P}_{j_1 \dots j_s}} \delta_{\gamma j_1} \alpha_{j_2 \dots j_s}^{(s-1)} \right\} + \\ & + 2 \frac{\partial c_e}{\partial x_\gamma} \left\{ \sum_{\hat{P}_{j_1 \dots j_s}} \delta_{j_1 j_2} \alpha_{\gamma j_3 \dots j_s}^{(s-1)} + \sum_{\hat{P}_{j_1 \dots j_s}} \delta_{j_1 j_2} \sum_{\hat{P}_{j_3 \dots j_s}} \delta_{\gamma j_3} \alpha_{j_4 \dots j_s}^{(s-3)} \right\} + \\ & + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} \alpha_{j_1 \dots j_s}^{(s)} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} \left\{ \sum_{\hat{P}_{j_1 \dots j_s}} \delta_{\gamma j_1} \alpha_{j_2 \dots j_s}^{(s)} + \sum_{\hat{P}_{j_1 \dots j_s}} \delta_{\gamma j_1} \sum_{\hat{P}_{j_2 \dots j_s}} \delta_{\gamma j_2} \alpha_{j_3 \dots j_s}^{(s-2)} \right\} = J_{j_1 \dots j_s}^{(s)}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $J_{j_1 \dots j_s}^{(s)} = n \int H_{j_1 \dots j_s}^{(s)} J(g g_1) d\vec{\xi}$.

Полагая $s = 0, 1, 2, \dots$ и учитывая связь $\alpha^{(s)}$ с моментами, получим уравнения для моментов:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n u_\gamma}{\partial x_\gamma} = 0, \quad \frac{\partial u_{j_1}}{\partial t} + u_\gamma \frac{\partial u_{j_1}}{\partial x_\gamma} = X_{j_1} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P_{\gamma j_1}}{\partial x_\gamma}; \\ & \frac{\partial P_{j_1 j_2}}{\partial t} + u_\gamma \left[\frac{\partial P_{j_1 j_2}}{\partial x_\gamma} \right] + \frac{\partial S_{\gamma j_1 j_2}}{\partial x_\gamma} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} P_{j_1 j_2} + \frac{\partial u_{j_1}}{\partial x_\gamma} P_{\gamma j_2} + \frac{\partial u_{j_2}}{\partial x_\gamma} P_{\gamma j_1} = \rho c_e^2 J_{j_1 j_2}^{(2)}; \\ & \frac{\partial S_{j_1 j_2 j_3}}{\partial t} + u_\gamma \left[\frac{\partial S_{j_1 j_2 j_3}}{\partial x_\gamma} \right] + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\gamma} S_{j_1 j_2 j_3} + \sum_{\hat{P}_{j_1 j_2 j_3}} \frac{\partial u_{j_1}}{\partial x_\gamma} S_{\gamma j_2 j_3} - \frac{1}{\rho} \sum_{\hat{P}_{j_1 j_2 j_3}} P_{j_1 j_2} \left[\frac{\partial P_{\gamma j_3}}{\partial x_\gamma} \right] + \\ & + \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \sum_{\hat{P}_{j_1 j_2 j_3}} \{ c_e^2 P_{\gamma j_1} \delta_{j_2 j_3} + c_e^2 P_{j_2 j_3} \delta_{\gamma j_1} - \rho c_e^4 \delta_{\gamma j_1} \delta_{j_2 j_3} \} + \frac{\partial}{\partial x_\gamma} \{ \rho c_e^4 \alpha_{\gamma j_1 j_2 j_3}^{(4)} \} = \rho c_e^3 J_{j_1 j_2 j_3}^{(3)} **. \end{aligned} \quad (4)$$

Ограничение конечным числом моментов налагает лишь требование $\alpha_{i_1 \dots i_r}^{(r)} \Big|_{r \geq 2} \ll 1$. Из вывода следует, что метод моментов не требует ограничений на величину $\Delta t_p / \Delta t$. В связи с этим систему (4) назовем уравнениями обобщенной гидродинамики, справедливой для описания быстрых процессов.

* Здесь и в дальнейшем $\hat{P}_{j_1 \dots j_s}$ обозначает суммирование по различающимся друг от друга членам, полученным в результате перестановки индексов.

** Вычисление $J_{j_1 j_2}^{(2)}$ и $J_{j_1 j_2 j_3}^{(3)}$ из (4) проведено в (2). В (5) мы ограничились линейными членами в $J_{j_1 j_2}^{(2)}$ и $J_{j_1 j_2 j_3}^{(3)}$ по $\alpha^{(s)}$. $B_1^{(2)}$ зависит от T, m и закона взаимодействия между частицами.

2. Для решения плоской линейной задачи о распространении малых возмущений с учетом процессов переноса импульса и энергии необходимо шесть величин: $n, u_1, p_{11}, p_{22} + p_{33}, S_{111}, S_{122} + S_{123}$ или $n, u_1, p_{11}, p = 1/3(p_{11} + p_{22} + p_{33}), S_{111}, S_1 = S_{111} + S_{122} + S_{133}$. Для малых отклонений от равновесного стационарного состояния в рассматриваемом случае из (4) получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \beta_1^{(0)}}{\partial t} + (c_e)_0 \frac{\partial \beta_1^{(1)}}{\partial x_1} &= 0; \quad \frac{\partial \beta_1^{(1)}}{\partial t} + (c_e)_0 \frac{\partial \beta_{11}^{(2)}}{\partial x_1} = 0; \\ \frac{\partial \beta_{11}^{(2)}}{\partial t} + 3(c_e)_0 \frac{\partial \beta_1^{(1)}}{\partial x_1} + (c_e)_0 \frac{\partial \beta_{111}^{(3)}}{\partial x_1} &= 6(n)_0 B_1^{(2)} (\beta^{(2)} - \beta_{11}^{(2)}); \\ \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial t} + \frac{5}{3} (c_e)_0 \frac{\partial \beta_1^{(1)}}{\partial x_1} + \frac{1}{3} (c_e)_0 \frac{\partial \beta_1^{(3)}}{\partial x_1} &= 0; \\ \frac{\partial \beta_{111}^{(3)}}{\partial t} - 3(c_e)_0 \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial x_1} + 3(c_e)_0 \frac{\partial \beta_{11}^{(2)}}{\partial x_1} &= 3(n)_0 B_1^{(2)} (\beta_1^{(3)} - 3\beta_{111}^{(3)}); \\ \frac{\partial \beta_1^{(3)}}{\partial t} - 5(c_e)_0 \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial x_1} + 2(c_e)_0 \frac{\partial \beta_{11}^{(2)}}{\partial x_1} + 3(c_e)_0 \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial x_1} &= -4(n)_0 B_1^{(2)} \beta_1^{(3)}, \end{aligned} \quad (5)$$

Таблица 1

Безразмерные скорости $\frac{V}{V_0}$ и затухания на длину среднего свободного пробега κl как функции $\varepsilon = \nu \frac{\mu}{p} \left(V_0 = V_1|_{\varepsilon \rightarrow 0} \right)$

$$l = \frac{8}{15V2\pi} \frac{c_e}{nB_1^{(2)}} \quad \left(\frac{V}{V_0} \right)_1$$

ε	$\left(\frac{V}{V_0} \right)_1$	$\kappa_1 l$	$\left(\frac{V}{V_0} \right)_2$	$\kappa_2 l$	$\left(\frac{V}{V_0} \right)_3$	$\kappa_3 l$
0,00265	1,00030	0,00019	0,17020	0,09349	—	1,2
0,00531	1,00119	0,00077	0,23659	0,12989	0,7	1,2
0,0106	1,00475	0,00305	0,32335	0,17721	0,7	1,2
0,0159	1,01061	0,00677	0,38287	0,20022	0,7	1,2
0,0212	1,01870	0,01183	0,42756	0,23272	0,7	1,2
0,0265	1,02892	0,01811	0,46244	0,25146	0,7	1,2
0,0318	1,04119	0,02543	0,49315	0,26393	0,7	1,2
0,0371	1,05542	0,03363	0,51233	0,27418	0,7	1,2
0,0424	1,07150	0,04250	0,53008	0,29184	0,7	1,2
0,0531	1,10852	0,06140	0,55549	0,29171	0,7	1,2
0,0796	1,21534	0,10679	0,58433	0,30189	0,7	1,2
0,1061	1,31403	0,14199	0,59336	0,30930	0,7	1,2
0,1326	1,39325	0,16875	0,59366	0,31859	0,7	1,2
0,3	1,64213	0,25305	0,61528	0,33591	0,8	1,1
0,5	1,73712	0,28213	0,58251	0,45885	0,8	1,0
0,7	1,76981	0,29167	0,57924	0,46574	0,8	1,0
1,0	1,78879	0,29997	0,57699	0,47490	0,8	1,0

где $\beta^{(0)} = \Delta n / (n)_0$, $\beta_1^{(1)} = \Delta u_1 / (c_e)_0$; $\beta_{11}^{(2)} = \Delta p_{11} / (\rho c_e^2)_0$; $\beta^{(2)} = \Delta p / (\rho c_e^2)_0$; $\beta_{111}^{(3)} = \Delta S_{111} / (\rho c_e^3)_0$; $\beta_1^{(3)} = \Delta S_1 / (\rho c_e^3)_0$.
Уравнению (5) в случае заданной частоты соответствует дисперсионное уравнение

$$\{[1 - 2/3 \cdot 19(\pi\varepsilon)^2] + i[57/9(\pi\varepsilon) - 8(\pi\varepsilon)^3]\} u^6 + \{[-5/3 + 172/3(\pi\varepsilon)^2] + i[-164/9(\pi\varepsilon) + 56(\pi\varepsilon)^3]\} u^4 + \{[-98/3(\pi\varepsilon)^2] + i[5(\pi\varepsilon) - 72(\pi\varepsilon)^3]\} u^2 + i[24(\pi\varepsilon)^3] = 0, \quad (6)$$

где $u = \omega / k (c_e)_0$; $(c_e)_0 = \sqrt{kT/m}$; $\varepsilon = \nu / 6nB_1^{(2)} = \nu \mu / p$; ν — частота волны; p — давление газа; μ — первое приближение чепмановского коэффициента вязкости. Результаты численного решения (6) приведены в табл. 1.

Если $\varepsilon = \nu \frac{\mu}{p} \ll 1$, то (6) с точностью до ε^2 дает

$$V_1 = V_0 \left[1 + 4,3\pi^2 \left(\frac{\nu\mu}{p} \right)^2 \right]; \quad \kappa_1 = \frac{42\pi^2}{5V15} \frac{\nu^2\mu}{p} \sqrt{\frac{m}{kT}} = \frac{7}{6} \frac{\omega^2\mu}{\rho V_0^3}; \quad (7)$$

$$V_2 = \sqrt{\frac{6\pi\nu\mu kT}{pm}} \left[1 - 1,3\pi \left(\frac{\nu\mu}{p} \right) \right]; \quad \kappa_2 = \sqrt{\frac{2\pi\nu\rho m}{3\mu kT}} \left[1 - 1,3\pi \left(\frac{\nu\mu}{p} \right) \right]. \quad (8)$$

Из (7) и (8), пренебрегая вторыми членами в скобках, получаем известные выражения для адиабатической скорости звука и для скорости и затухания «тепловых волн» (4):

$$V_0 = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{kT}{m}}; \quad (V_2)_0 = \sqrt{2\chi\omega}; \quad (\kappa_2)_0 = \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}}; \quad \chi = \frac{3}{2} \frac{\mu}{\rho} = \frac{\lambda}{\rho c_p},$$

где χ — температуропроводность. Затухание звука κ_1 совпадает с известным выражением⁽⁴⁾ при учете первой вязкости и теплопроводности. Из рассмотрения численного решения (6) и (7), (8) следует: первое решение — «акустическая ветвь» — дает трансляционную дисперсию звука⁽⁵⁻⁸⁾ и описывает границу распространения ультразвука в одноатомных газах в зависимости от различных параметров⁽⁹⁾; такое же полное описание «тепловых волн» дает второе решение; третье решение практически, по-видимому, не реализуется ввиду больших значений κl_3 . Сравнение первого решения с экспериментом дано на рис. 1 в обозначениях работы⁽⁷⁾. Ввиду краткости изложения приведен график лишь для безразмерной скорости. В⁽⁷⁾ имеет место количественное несоответствие эксперимента и теорий Навье — Стокса, Барнетта и «супер»-барнеттовского приближения в области $r \leq 1$ или $\epsilon \geq 0,16$ ($r = 1/2\pi\epsilon$). На самом деле, несоответствие качественное, так как автор применяет дисперсионные уравнения, содержащие члены более высокого порядка по $1/r$ (или по ϵ) по сравнению с исходными гидродинамическими уравнениями. В развиваемой теории эта некорректность отсутствует, и для скорости звука теория согласуется с экспериментом на всем интервале значений ϵ (или r). Выводы настоящей работы справедливы для одноатомных газов в приближении Больцмана.

В заключение выражаю благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за обсуждение результатов, а также Т. М. Черкасовой за помощь в численных расчетах.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946. ² Н. Grad, Comm. on Pure and Appl. Math., 2, № 4, 331 (1949). ³ Н. Grad, Comm. on Pure and Appl. Math., 2, № 4, 325 (1949). ⁴ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1954. ⁵ Н. Primakoff, J. Acoust. Soc. Am., 13, 15 (1942). ⁶ H. S. Tsien, R. Schamberger, J. Acoust. Soc. Am., 18, 334 (1946). ⁷ M. Greenspan, J. Acoust. Soc. Am., 22, 568 (1950); 28, 644 (1956). ⁸ R. Boyer, J. Acoust. Soc. Am., 23, 176 (1951). ⁹ И. И. Моисеев-Ольховский, ЖЭТФ, 31, 238 (1956).

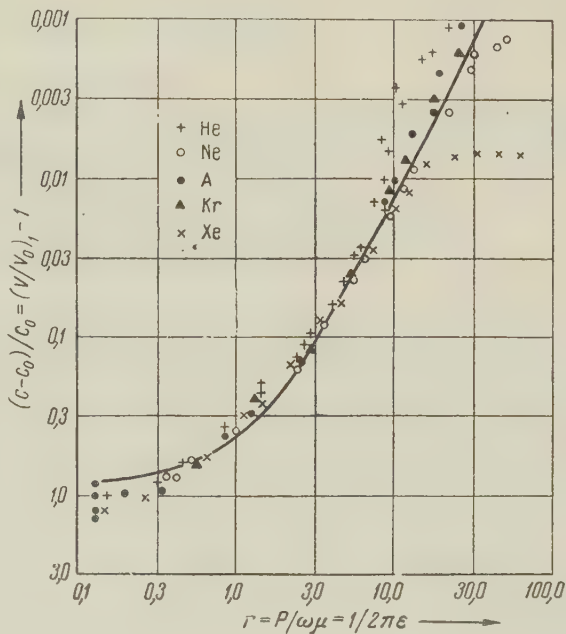


Рис. 1

Академик В. В. ШУЛЕЙКИН

РАЗВИТИЕ МОРСКИХ ВОЛН ОТ ЗАРОЖДЕНИЯ ДО НАИБОЛЬШЕЙ КРУТИЗНЫ

В предыдущих работах ^(1,2) было исследовано развитие морских волн на самом обширном этапе: от момента достижения ими наибольшей крутизны до предельных размеров, доступных в океане при существующей скорости ветра. Исходя из теоремы о моменте количества движения, удалось установить причины и закон нарастания длины волн при нарастании их высоты. В полном соответствии с наблюдениями в океане непрерывно уменьшающееся отношение высоты волн к их длине h/λ у самых больших штормовых волн стремится, в соответствии с нашей теорией, к пределу 0,04.

Однако до настоящего времени еще не удавалось подобным образом проследить за развитием волн на начальном, очень коротком, этапе — от их зарождения до момента достижения наибольшей крутизны. Известно было лишь, что движение воздушного потока над зеркально гладкой поверхностью воды создает неустойчивость поверхности раздела; что на этой поверхности внезапно зарождаются волны небольшой, но совершенно определенной конечной длины ⁽³⁾; что высота таких начальных волн растет быстрее, чем их длина и что поэтому возрастает отношение h/λ , характеризующее крутизну волн.

Фото- и киносъемка волн на этом начальном этапе, выполненная в штормовом бассейне Морского гидрофизического института АН СССР, показала, что волны очень быстро достигают наибольшей кинематически возможной ⁽⁴⁾ крутизны $h/\lambda = 0,142$, а после этого длина волн λ начинает расти быстрее, чем высота h , и потому крутизна волн уменьшается по закону, описанному в работах ^(1,2).

В предлагаемой заметке попытаемся нарисовать схему развития волн на коротком начальном этапе, подчеркнув, что построение строгой теории в настоящее время еще невозможно: ему препятствует чрезвычайная трудность анализа маленьких волн, развивающихся при наличии неустановившегося режима дрейфового течения в верхних слоях моря. Мы научились исследовать кинематику больших волн при наличии дрейфового течения, уже охватившего достаточно толстый слой вод ⁽⁵⁻⁷⁾, однако рассуждения, законные для этих условий, нельзя применять к начальным этапам волнообразования ввиду явного различия скоростей дрейфового течения в пределах тонкого поверхностного слоя.

За неимением точных выражений, запишем вместо формулы (12) из работы ⁽¹⁾ обобщенное выражение момента действующих сил \bar{M} , среднего за период волн T :

$$\bar{M} = \delta c r \frac{dr}{dt} + 3\delta g \frac{r^2}{c} \frac{dr}{dt} - \delta \frac{g}{c} \frac{r^3}{R} \frac{dR}{dt} + f_1. \quad (1)$$

Здесь δ — плотность воды; c — фазовая скорость волн; r — полувысота волн; R — так называемый радиус круга качения ($R = \lambda/2\pi$); f_1 — функция, которую предстоит определить в будущем.

Подобным же образом дополним выражение производной dQ/dt от среднего за период момента количества движения водных частиц, написав вместо формулы (13) статьи (1)

$$\frac{d\bar{Q}}{dt} = \delta c r \frac{dr}{dt} + \frac{1}{2} \delta r^2 \frac{dc}{dt} + f_2; \quad (2)$$

вид функции f_2 нам также пока неизвестен.

Так как, на основании теоремы о моменте количества движения, левые части (1) и (2) равны между собой, то, приравняв их правые части, помножив их на фазовую скорость волн c и разделив на δr^2 , получим

$$3g \frac{dr}{dt} - g \frac{r}{g} \frac{dR}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d(c^2)}{dt} + (f_2 - f_1) \frac{c}{\delta r^2}$$

или

$$3g \frac{dr}{dt} - g \frac{r}{R} \frac{dR}{dt} = \frac{g}{4} \frac{dR}{dt} + (f_2 - f_1) \frac{c}{\delta r^2}. \quad (3)$$

Есть все основания полагать, что «поправочные» члены f_1 и f_2 в формулах (1), (2) играют роль только на очень коротком начальном этапе волнообразования и их относительная величина (по сравнению с основными членами) быстро уменьшается во времени. С другой стороны, в последнем — «поправочном» члене (3) числитель c дроби возрастает значительно медленнее, чем множитель r в знаменателе. Отсюда следует, что величина $(f_2 - f_1) \frac{c}{\delta r^2}$ очень быстро становится пренебрежимо малой по сравнению с первым членом правой части (3). Так как строение функций f_1 и f_2 пока еще неизвестно, сделаем при схематическом анализе уравнения (3) самое простое допущение, которое позволит оценить роль добавочного — второго — члена в (3). Именно, положим

$$\frac{g}{4} \frac{dR}{dt} + (f_2 - f_1) \frac{c}{\delta r^2} \approx ng \frac{dR}{dt}. \quad (4)$$

Подставив выражение (4) в (3), получим

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{3} \left(n + \frac{r}{R} \right) \frac{dR}{dt}. \quad (5)$$

Это — дифференциальное уравнение, которое заменяет уравнение (15) из статьи (1).

Подобно тому, как было сделано в (1), введем в анализ переменное, характеризующее непосредственно крутизну волн: $y = r/R$. После замены переменных вместо (5) получим

$$R \frac{dy}{dt} + y \frac{dR}{dt} = \frac{n}{3} \frac{dR}{dt} + \frac{y}{3} \frac{dR}{dt}$$

или

$$\frac{dy}{\frac{n}{2} - y} = \frac{2}{3} \frac{dR}{R}. \quad (6)$$

Полученное уравнение не отличается по форме от уравнения (18) из работы (1). Однако чрезвычайно существенно, что в работе (1) всегда было $y > 1/8$, а на исследуемом этапе развития волн всегда $y < n/2$.

В соответствии с этим запишем новое начальное условие: в момент зарождения волн при $y = 0$ должны быть $R = R_1$ и $\lambda = \lambda_1$. Здесь λ_1 — та длина волн, которая соответствует теории П. Н. Успенского (3), исследу-

довавшего возмущения зеркально-гладкой поверхности воды под действием ветра.

Интеграция уравнения (8) при таком начальном условии дает

$$\frac{r}{R} = y = \frac{n}{2} \left[1 - \left(\frac{R_1}{R} \right)^{2/3} \right],$$

или, иначе:

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{n}{2\pi} \left[1 - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right)^{2/3} \right]. \quad (7)$$

Есть основания полагать, что $n/2\pi > 0,142^*$. Но так как частное значение $h/\lambda = 0,142$ соответствует предельно крутой волне Мичелла (4), то нарастание крутизны волн по закону, близкому к (7), заведомо прекратится, когда длина волн достигнет некоторого значения λ_2 , определяемого условием

$$\frac{n}{2\pi} \left[1 - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{2/3} \right] = 0,142. \quad (8)$$

Положим, что после этого размеры волн несколько возрастут до какого-то значения $\lambda = \lambda_0$, когда «поправочный» член в (3) станет пренебрежимо малым по сравнению с первым членом (3). Тогда можно утверждать, что при достижении значения $\lambda = \lambda_0$ уравнение (5) настоящей статьи автоматически превратится в старое уравнение (15) из работы (1) и крутизна волн начнет уменьшаться по закону (21), найденному в (1).

В итоге изменение крутизны развивающихся ветровых волн можно будет изобразить диаграммой рис. 1, на которой самый первый этап — от $\lambda = \lambda_1$ до $\lambda = \lambda_2$ — подчиняется приближенному соотношению (7); второй этап — очень короткий этап от $\lambda = \lambda_2$ до $\lambda = \lambda_0$ — характеризуется временным постоянством крутизны волн ($h/\lambda = 0,142$) при нарастании их размеров; наконец, самый длинный этап — от $\lambda = \lambda_0$ и до наибольших размеров штормовых волн в океане — описывается старым соотношением (21) из работы (1).

Интересно, что наблюдения в штормовом бассейне Морского гидрофизического института позволили обнаружить слегка заметное частичное разрушение вершин волн на только что описанном втором (промежуточном) этапе волнообразования; здесь крутизна волн стремится нарастать по закону, близкому к (7), но профиль волн неустойчив при $r/R > 0,45$ и $h/\lambda > 0,142$ и вершины волн должны в этих условиях частично разрушаться (6,7).

На схематическом рис. 1 отрезок первой кривой построен в предположении, что коэффициент n в формуле (9) сохраняется постоянным. В действительности он непрерывно уменьшается вследствие непрерывного уменьшения «поправочного» члена в (3). Роль этого члена становится пренебрежимо малой в конце второго этапа; к моменту перехода от отрезка, параллельного оси абсцисс, к кривой, построенной по формуле (21) работы (1).

Значит, действительная зависимость крутизны волн от их длины (или, иными словами, — зависимость крутизны волн от времени, в продолжение которого развиваются волны) должна выражаться кривой со сглаженными переломами.

Для сопоставления, на рис. 2 изображено действительное изменение крутизны ветровых волн во времени на основании фоторегистрации волн в штормовом бассейне (о методе см. работу (7)).

* При $n/2\pi = 0,142$ на первом этапе крутизна волн только асимптотически приближалась бы к этому значению, никогда его не достигая; ни второго, ни третьего этапа не существовало бы, в отличие от действительной картины явления. При $n/2\pi < 0,142$ крутизна волн асимптотически изменялась бы от нуля до $n/2\pi < 0,142$, что еще более противоречит действительности.

Ввиду трудности точных промеров при очень малых волнах, разумеется, нельзя поручиться за действительную длину промежуточного участка кривой, параллельного оси абсцисс, и заостроту излома при переходе от этого участка к третьему, нисходящему участку. Однако общий характер кривой на рис. 2 хорошо согласуется с теоретической схемой рис. 1. Надо полагать,

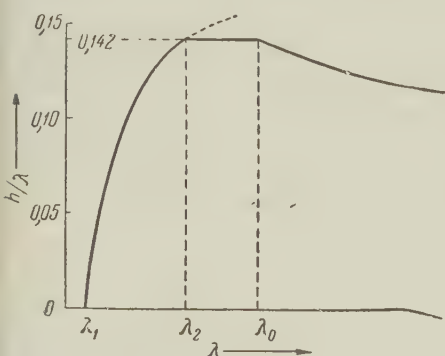


Рис. 1

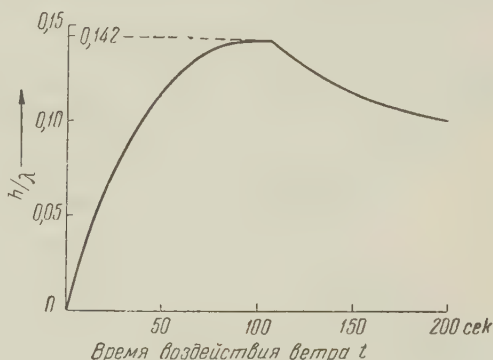


Рис. 2

что в будущем раскрытие вида функций f_1 и f_2 приведет лишь к изменению формы первого этапа кривой (от f_1 до f_2) и длины второго этапа (до λ_0), но не изменит представления о сути явлений, описанных в настоящей статье.

Поступило
2 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Шулейкин, ДАН, 111, № 2, 348 (1956). ² В. В. Шулейкин, ДАН, 113, № 3, 560 (1957). ³ П. Н. Успенский, Изв. АН СССР, ОМОН, 403 (1937). ⁴ J. H. Michell, Phil. Mag. (5), 36, 430 (1893). ⁵ В. В. Шулейкин, ДАН, 95, № 5, 987 (1954). ⁶ В. В. Шулейкин, ДАН, 95, № 6, 1186 (1954). ⁷ В. В. Шулейкин, Тр. Морск. гидрофиз. инст. АН СССР, 9 (1956).

Э. Я. ГРАЕВСКИЙ и Е. Г. ЗИНОВЬЕВА

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ
РАДИОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КЛЕТКИ ПРИ ПОМОЩИ
ФЛУОРОХРОМОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 5 VIII 1957)

Среди веществ, изменяющих радиочувствительность живых систем, упоминаются флуорохромы. В радиологической литературе имеются указания, что бриллиантовый зеленый сенсibiliзирует кожу кролика к рентгеновским лучам ⁽¹⁾, а флуоресцеин повышает радиочувствительность злокачественных новообразований ^(2, 3). Уманский, Варшавский и Кудкоцев ⁽⁴⁾ обнаружили усиление подавления регенерации конечности тритона под влиянием рентгеновских лучей при введении животным перед облучением флуоресцеина. Во всех этих работах авторы, отмечая сенсibiliзирующее действие красителей, не рассматривают возможных механизмов этого явления. Правда, Гудрич обращает внимание на увеличение поглощенной дозы в присутствии красителя до 8%. Но это небольшое увеличение дозы, даже если оно реально, не может обусловить повышенную биологическую реакцию.

Было обнаружено ⁽⁵⁾, что гематопорфирин в разведениях 1 : 20 000 — 1 : 100 000, не угнетающих заметно жизнедеятельность нормальных парameций, увеличивает их чувствительность к рентгеновским лучам, причем авторы исследования высказывают предположение, что различная радиочувствительность клеточных элементов может определяться неодинаковым содержанием в них порфиринов, количество которых особенно велико в молодых, активно развивающихся клетках.

Механизм сенсibiliзации флуоресцирующими красителями к ионизирующей радиации, если таковой действительно существует, остается невыясненным. Здесь может быть несколько предположений: 1) происходит суммирование повреждающего действия красителя и радиации, и концентрации красителя, безвредные для необлученных клеток, могут оказаться повреждающими для клеток, пораженных радиацией; 2) краситель под влиянием радиации приобретает токсичность для биологических объектов; 3) имеет место фотодинамический эффект, свойственный более длинноволновым участкам спектра ^(6, 7).

Сенсibiliзация биологических объектов к ионизирующей радиации при помощи флуорохромов представила бы значительный интерес для радиотерапии. Вместе с тем, установление корреляции между радиочувствительностью клеток и содержанием в них гематопорфирина способствовало бы выяснению механизма начальной реакции, возникающей под влиянием облучения.

В связи с вышеизложенным мы пытались выяснить, в какой мере краситель способен изменить радиочувствительность клетки. Опыты ставились на однократно культивируемых *Paramecium caudatum* по методу Александрова ⁽⁸⁾ в среде Лозина-Лозинского ⁽⁹⁾ в темноте при 22°.

Испытывалось действие следующих красителей: гематопорфирин (0,001 — 0,005%), трипaфлавин (0,00002 — 0,0001%), флуоресцеин

(0,00005 — 0,0002%). Растворы красителей готовились на беспептонной среде Лозина-Лозинского. 300 парамеций в 0,3 мл беспептонной среды, содержащей краситель в одной из указанных концентраций, и контрольные парамеции в том же количестве и в той же среде, но без красителя (контроль I), в цилиндрах из плексигласа одновременно подвергались однократному воздействию рентгеновских лучей в дозе 100 кг. Условия облучения: 180 кв, 15 ма, расстояние 9 см, без фильтра, мощность дозы 2680 г/мин. Вторым контролем на темновое действие красителя (контроль II) служили парамеции, содержащиеся в течение 60 мин. в наиболее высоких из использованных концентрациях красителя, но не облучавшиеся. В дальнейшем велись наблюдения за темпом деления и выживаемостью животных. Результаты опытов представлены в таблице.

Таблица 1

	Темп деления инфузорий								
	триафлавин			гематопорфирин			флуоресцеин		
	1 день	2 день	3 день	1 день	2 день	3 день	1 день	2 день	3 день
Облученные 100 кг в растворе красителя	$0,6 \pm 0,03$ $\sigma = \pm 0,52$ $n=240$	$1,85 \pm 0,04$ $\sigma = \pm 0,58$ $n=238$	$2,17 \pm 0,03$ $\sigma = \pm 0,32$ $n=185$	$0,77 \pm 0,04$ $\sigma = \pm 0,68$ $n=146$	$1,99 \pm 0,03$ $\sigma = \pm 0,36$ $n=146$	$2,15 \pm 0,02$ $\sigma = \pm 0,36$ $n=145$	$0,24 \pm 0,22$ $\sigma = \pm 0,42$ $n=412$	$1,64 \pm 0,04$ $\sigma = \pm 0,7$ $n=370$	$1,64 \pm 0,04$ $\sigma = \pm 0,72$ $n=370$
Облученные 100 кг в культуральной среде	$0,61 \pm 0,04$ $\sigma = \pm 0,50$ $n=138$	$1,84 \pm 0,06$ $\sigma = \pm 0,66$ $n=138$	$2,09 \pm 0,03$ $\sigma = \pm 0,46$ $n=97$	$0,84 \pm 0,05$ $\sigma = \pm 0,64$ $n=92$	$2,15 \pm 0,03$ $\sigma = \pm 0,26$ $n=92$	$2,11 \pm 0,03$ $\sigma = \pm 0,26$ $n=92$	$0,28 \pm 0,04$ $\sigma = \pm 0,41$ $n=118$	$1,57 \pm 0,07$ $\sigma = \pm 0,70$ $n=116$	$1,50 \pm 0,06$ $\sigma = \pm 0,62$ $n=115$
Контроль I	$1,84 \pm 0,03$ $\sigma = \pm 0,50$ $n=195$	$1,84 \pm 0,04$ $\sigma = \pm 0,66$ $n=141$	$1,60 \pm 0,07$ $\sigma = \pm 0,64$ $n=91$	$1,73 \pm 0,05$ $\sigma = \pm 0,66$ $n=148$	$1,84 \pm 0,06$ $\sigma = \pm 0,62$ $n=94$	$1,03 \pm 0,03$ $\sigma = \pm 0,24$ $n=44$	$1,57 \pm 0,06$ $\sigma = \pm 0,84$ $n=198$	$1,72 \pm 0,06$ $\sigma = \pm 0,86$ $n=201$	$1,48 \pm 0,04$ $\sigma = \pm 0,66$ $n=210$
Контроль II	$1,72 \pm 0,05$ $\sigma = \pm 0,64$ $n=195$	$1,78 \pm 0,04$ $\sigma = \pm 0,40$ $n=148$	$1,57 \pm 0,06$ $\sigma = \pm 0,6$ $n=100$	$1,72 \pm 0,05$ $\sigma = \pm 0,64$ $n=148$	$1,72 \pm 0,06$ $\sigma = \pm 0,21$ $n=91$	$1,06 \pm 0,03$ $\sigma = \pm 0,20$ $n=48$	$1,45 \pm 0,03$ $\sigma = \pm 0,43$ $n=179$	$1,82 \pm 0,05$ $\sigma = \pm 0,70$ $n=177$	$1,42 \pm 0,04$ $\sigma = \pm 0,60$ $n=176$

Из приведенных данных следует, что ионизирующая радиация в дозе 100 кг заметно угнетает темп деления инфузорий в течение первых суток после воздействия; но уже на вторые сутки имела место полная нормализация скорости размножения животных. Доза радиации 100 кг в наших условиях эксперимента не вызывала гибели парамеций.

Сами по себе красители, в примененных концентрациях, в том случае если исключалось прямое освещение, не оказывали повреждающего действия на инфузорий.

Гематопорфирин и флуоресцирующие красители в наших опытах не изменяли чувствительности парамеций к рентгеновской радиации. Их влияние не сказывалось ни на жизнеспособности, ни на темпе деления животных.

Таким образом, использованные в наших опытах флуоресцирующие вещества не сенсibilизировали инфузорий к рентгеновским лучам. Отсюда следует, что красители не становятся токсичными под влиянием облучения 100 кг, и что чувствительность облученных парамеций к красителям при этом заметно не изменяется.

Фотодинамический эффект при воздействии рентгеновскими лучами представляется мало вероятным вследствие отсутствия избирательного поглощения в рентгеновской области спектра, а также в силу того, что молекула красителя под влиянием рентгеновской радиации должна разрушаться, а не активироваться в фотохимическом смысле.

В свете представленных нами данных факты повышения радиочувствительности организмов и тканей в присутствии флуорохромов, по-видимому, следует объяснять суммированием действия ионизирующих излучений с химическим или фотодинамическим действием красителя или пигмента.

Исключением являются наблюдения, представленные в работе (6); следует указать, однако, что ее авторы наблюдали по-видимому, не сенси-

билизацию парameций гематопорфирином к рентгеновской радиации, а измененную реакцию парameций на облученную среду, поскольку, как отмечают сами авторы парameции погибали только при соприкосновении раствора, в котором они облучались, с воздухом.

Современные представления о действии радиации на биологические объекты не позволяют связывать радиочувствительность с избирательным воздействием излучения на какую-либо одну группу веществ. Чувствительность к радиации по-видимому определяется некоторой равнодействующей разнообразных изменений, наступающих под влиянием облучения в системе и является выражением общей ее реакции на лучевое воздействие.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
2 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Д. Дубовый, С. А. Никитин, Вестн. рентгенсл. и радисл., 12, 5, 370 (1933). ² Соретан, Brit. Med. J., 1, 34, 658 (1931). ³ М. Е. Gosdrieh, Am. J. Roentg. and Rad. Ther., 34, 3, 378 (1935). ⁴ Э. Е. Уманский, Б. И. Варшавский, В. П. Кудоконев, ДАН, 65, № 4, 581 (1949). ⁵ F. H. Figge, R. Wichterman, Science, 122 (3167), 468 (1955). ⁶ H. Blum, Photodynamic Action and Diseases Caused by Light, N. Y., 1941, p. 309. ⁷ Э. Я. Граевский, Усп. сввр. биол., 32, в. 3(6), 330 (1951). ⁸ В. Я. Александров, Тр. Инст. цитсл., гистсл. и эмбриол., 3, в. 1, 3 (1948). ⁹ Л. К. Лозина-Лозинский, Изв. Научн. инст. им. П. Ф. Лесгафта, 15, 91 (1929).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Р. И. ГАРБЕР и Т. Т. МОГИЛЬНИКОВА

**ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ
ПЕРЕНАПРЯЖЕННЫХ МИКРООБЛАСТЕЙ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 22 V 1957)

Известно, что декремент затухания упругих колебаний некоторых металлов заметно возрастает с увеличением амплитуды (¹, ²). Макроскопически распределенные напряжения при этом значительно ниже предела текучести. У мягких, хорошо отожженных металлов имеется начальный интервал значений амплитуды колебания, для которого можно считать декремент затухания не зависящим от амплитуды (²). В этом случае можно полагать, что колебания характеризуются упруго-вязкими свойствами металла при неизменном значении коэффициента внутреннего трения. Возрастание вязкости с амплитудой следует приписать влиянию перенапряжений, локализованных в микрообластях. При этом необходимо предположить, что в процессе каждого цикла изменения напряжений в таких микрообластях расходуется некоторая доля упругой энергии на совершение работы пластической деформации.

С таким предположением плохо согласуются следующие основные представления теории упруго-пластической деформации:

1. Работа пластической деформации совершается только на участке текучести или в процессе упрочнения (активная деформация).

2. Разгрузка не приводит к понижению достигнутого ранее предела упругости.

3. Весь процесс разгрузки и последующей нагрузки до напряжений, соответствующих началу разгрузки, протекает чисто упругим образом (пассивная деформация). При этом считается, что предел упругости не зависит от знака напряжений и что за время разгрузки предел упругости не уменьшается в результате отдыха, отжига и тому подобных процессов.

Очевидно, что теория, включающая пластичность перенапряженных микрообластей, нуждается в более детальном обсуждении.

Неоднородность реальных твердых тел выявляется при самых различных исследованиях. Есть много оснований полагать, что весьма малые (упругие в макроскопическом масштабе) деформации вызывают дробление твердого тела на микроблоки (³). По-видимому, напряжения на границах подобных блоков и внутри некоторых из них могут во много раз превышать средние напряжения в исследуемом образце. Пластическая деформация одного такого блока должна привести к перераспределению напряжений в окружающей данный блок микрообласти, что может, в свою очередь, поглотить возникновение критических перенапряжений в одном из смежных блоков и его пластическую деформацию. Так как для определенной амплитуды колебаний получается определенное значение декремента затухания, то приходится считать, что устанавливается среднестатистическое постоянство количества «действующих» микрообластей. Это хорошо согласуется с тем, что многократное приложение знакопеременных упругих напряжений при испытаниях на усталость приводит к постепенному снижению декремента затухания. Такой эффект необходимо приписать стабильному упрочнению

определенного количества микрообластей. Аналогичные эффекты наблюдались как результат предварительной упругой деформации ⁽⁴⁾, которая, по-видимому, также приводила к упрочнению микрообластей.

Предположение о том, что пластическая деформация связана с образованием микроблоков и перенапряженных микрообластей, хорошо согласуется с опытами, при которых изучались декремент затухания крутильных колебаний одновременно с пластическим растяжением молибдена ⁽⁵⁾ и поглощение ультразвука в монокристаллах цинка в процессе сдвиговой пластической деформации ⁽⁶⁾.

Для выяснения вопроса о наличии процессов пластической деформации микрообластей было решено исследовать зависимость декремента затухания колебаний в свинце от дополнительных напряжений, увеличивающихся с течением времени. Свинец был выбран для этих исследований по той причине, что в нем очень быстро релаксируют внутренние напряжения. Образующиеся в свинце трещины и перенапряжения не могут долго сохраняться. Поэтому в свинце не должны накапливаться следы прежней деформации в виде перенапряженных микрообластей. Наблюдающееся упрочнение при деформации свинца следует приписывать более глубоким изменениям его структуры. Если наличие микрообластей перенапряженного материала может приводить к увеличению декремента затухания колебаний, то упрочнение, как известно, наоборот, способствует его уменьшению. Следовательно, влияние наблюдающегося у свинца упрочнения не может маскировать основные закономерности явлений, связанных с возникновением в процессе упругой деформации свинца неоднородных микрообластей, где локализована пластическая деформация.

Предварительные исследования показали, что у свинца при комнатной температуре декремент затухания не зависит от амплитуды колебаний. При выполнении этих опытов в качестве характеристики амплитуды колебаний служили вычисленные по величине наибольшего угла закручивания φ_0 наибольшие напряжения

$$\tau_0 = \frac{\varphi_0 R}{l} G, \quad (1)$$

где R и l , соответственно — радиус сечения и длина стержня (или трубки); G — модуль сдвига. Оказалось, что в пределах от $\tau_0 = 6,5$ Г/мм² до $\tau_0 = 95,4$ Г/мм² декремент затухания сохраняет постоянное значение $\delta_v = (52,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$.

Было установлено также, что декремент затухания свинца при комнатной температуре не зависит от постоянных дополнительных напряжений, возникающих в тонкостенной трубке от привешенного груза и давления сжатого воздуха внутри трубки. Напряженное состояние в этом случае может быть охарактеризовано с помощью инварианта девиатора напряжений

$$\tau_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{\left(\frac{P}{F}\right)^2 - \frac{Pp}{2\pi h} + p^2 \left(\frac{R}{h}\right)^2 + 3 \left(\frac{M}{RF}\right)^2}, \quad (2)$$

где P — привешенный груз; p — давление; R , F , h , соответственно, — радиус, площадь сечения и толщина стенки трубочки; M — момент сил, закручивающих трубочку. Измерения показали, что в пределах значений от $\tau_i = 22,7$ Г/мм² до $\tau_i = 379,7$ Г/мм² декремент затухания сохраняет значение $\delta = (54,3 \pm 5,1) \cdot 10^{-3}$.

Независимость декремента затухания от амплитуды и дополнительных напряжений следует понимать как свидетельство того, что в свинце при этих условиях отсутствуют перенапряженные микрообласти, в которых в других случаях поглощается часть энергии упругих колебаний. Исходя из предположения, что такие микрообласти должны возникать в процессе деформирования, было решено во время измерения декремента увеличи-

внутреннее давление в трубке p . После того как начиналось увеличение внутреннего давления, трубка при помощи электромагнитного устройства закручивалась на некоторый угол, а затем освобождалась. Осциллограмма крутильных колебаний записывалась на движущейся фотопленке. За время повышения давления от 0 до 3 атм в некоторых опытах удавалось записать по несколько осциллограмм. После того как давление достигало 3 атм, прекращалось дальнейшее увеличение давления и снова снимались новые осциллограммы крутильных колебаний образца. Скорость повышения давления в различных опытах составляла от 0,02 до 0,6 атм/сек.

Результаты измерения приведены на графиках рис. 1, где по оси ординат отложены значения логарифмического декремента колебаний, измеренные по осциллограммам, снятым в процессе повышения давления. Различные кривые рис. 1 соответствуют осциллограммам, заснятым при различных давлениях.

Разность начальных и конечных значений декремента уменьшается в

соответствии с уменьшением среднего значения давления, при котором производилось осциллографирование. Как только прекращалось повышение давления в трубке, тотчас декремент затухания снижался до первоначального значения, независимо от того, имеется в трубке давление или нет. Обнаруженное повышение декремента затухания, очевидно, зависит как от скорости повышения давления, так и от величины дополнительного напряжения. Как показано на рис. 1, декремент достигал величины $\delta = 12,6 \cdot 10^{-2}$ при начальном его значении $\delta_0 = 6 \cdot 10^{-2}$ (увеличение более чем в 2 раза).

Полученный результат можно интерпретировать следующим образом: при упругих крутильных колебаниях трубки часть упругой энергии расходуется на пластическую деформацию перенапряженных микрообластей, которые возникают в процессе увеличения дополнительных напряжений при увеличении давления внутри трубки. Можно считать, что в каждой из таких микрообластей напряжение

$$\tau = \tau_0 + \alpha t + \beta \sin \frac{2\pi}{T} t, \quad (3)$$

где τ_0 характеризует напряжение в данной микрообласти, возникающее под влиянием привешенного груза P , αt — под влиянием внутреннего давления в трубке p , $\beta \sin \omega t$ — под влиянием закручивающего момента M ; t — время; T — период крутильных колебаний.

Так как не представляется возможным провести анализ истинных напряжений в микрообластях, то приходится предполагать, что

$$\tau_0 \sim P; \quad \alpha \sim \frac{dp}{dt}; \quad \beta \sim \frac{M}{\sin \frac{2\pi}{T} t}. \quad (4)$$

На рис. 2 приведены графики функции (3) при $\alpha = 0$ и при $\alpha > 0$. Заштрихованные участки соответствуют промежуткам времени, в течение которых происходит активная деформация. Незаштрихованные области относятся к тем промежуткам времени, когда деформация протекает в режиме разгрузки. В соответствии с приведенными выше положениями теории

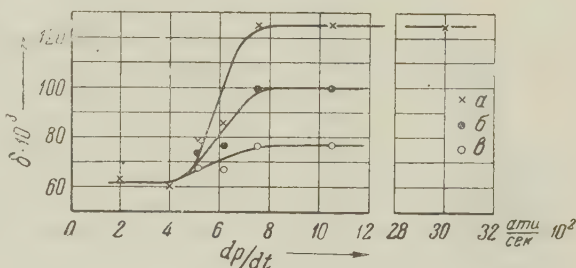


Рис. 1. Зависимость логарифмического декремента затухания δ от скорости повышения давления dp/dt . a — от 0 до 3 ати; b — от 0 до 2 ати; v — от 0 до 1 ати

малых упруго-пластических деформаций, затраты энергии на пластическую деформацию при $\alpha = 0$ может быть произведена только на протяжении отрезка времени от 0 до $1/4 T$, а при $\alpha > 0$ работа пластической деформации может совершаться в течение отрезков времени от nT до $nT + t_1$, и от $nT + t_2$ до $(n + 1) T$, где n — произвольное целое число (см. рис. 2). Очевидно, что только при $\alpha > 0$ можно рассчитывать на повышение декремента затухания вследствие пластической деформации. Из анализа выражения (3) легко сформулировать условия, наиболее благоприятные для активной деформации. Этим условиям соответствует требование, состоящее в том, чтобы активный характер деформации сохранился без перерыва, или

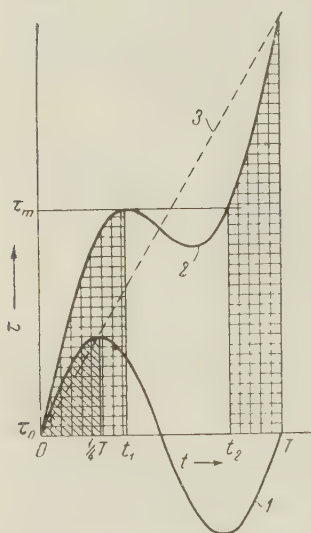


Рис. 2. Графики функции (3). 1 — кривая $\tau(t)$ при $\alpha = 0$, пластическая деформация завершается при $t = 1/4 T$ и в дальнейшем не возобновляется; 2 — кривая $\tau(t)$ при $\alpha > 0$, пластическая деформация протекает на участках $nT < t < (nT + t_1)$ и $(nT + t_2) < t < (n + 1) T$; 3 — $\tau_1 = \alpha t$

$$t_1 = t_2 = (2n + 1) \frac{T}{2} \cdot \frac{\alpha T}{\beta} \geq 2\pi. \quad (5)$$

Условия (5) оправдываются результатами, представленными на графиках рис. 1. До некоторого значения dp/dt декремент затухания мало меняется и может быть целиком приписан внутреннему трению. Начиная с некоторого значения dp/dt , общего для всех трех кривых, наблюдается резкое увеличение декремента затухания с ростом dp/dt . Когда $dp/dt \gg (dp/dt)_{\text{крит}}$, устанавливается постоянное по величине значение декремента затухания. Если называть δ_b значением логарифмического декремента затухания при малых dp/dt , а δ — при больших, то можно разность

$$\delta - \delta_b = \delta_{\pi} \quad (6)$$

считать мерой работы, затрачиваемой на пластическую деформацию микрообластей. Сопоставляя δ_{π} для различных значений p , можно получить характеристику относительной концентрации перенапряженных микрообластей при различных средних напряжениях в металле.

Харьковский физико-технический институт
Академии наук СССР

Харьковский педагогический институт
им. Г. С. Сковороды

Поступило
9 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Гликман, К. Шишочкина, ЖТФ, **22**, 300 (1952); В. Журавлев, Зав. лаб., **14**, № 5, 614 (1948); Л. А. Гликман, Е. А. Хейн, ЖТФ, **24**, в. 3, 400, 560 (1954).
- ² С. С. Цобкалло, ЖТФ, **24**, 566 (1954).
- ³ Р. И. Гарбер, И. В. Обреимов, Л. М. Поляков, ДАН, **108**, 425 (1956).
- ⁴ G. H. Found, Trans. AIME, **161**, 120 (1945).
- ⁵ R. E. Maringer, J. Appl. Phys., **24**, № 12, 1525 (1953).
- ⁶ G. A. Alerst, Phys. Rev., **97**, № 4, 15 (1955).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Ф. СЫНОРОВ

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ЗНАК ПРОВОДИМОСТИ AlSb и InSb

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 4 I 1957)

Ранее ⁽¹⁾ автор изучал электрические свойства тонких слоев AlSb, InSb и GaSb, полученных по методу С. А. Векшинского ⁽²⁾. Было показано, что тонкие слои заметно отличаются по своим электрическим свойствам от массивных образцов тех же соединений. Слои имели толщину порядка 10^{-5} см и во всех случаях, независимо от возможного содержания объемных примесей, обладали дырочной проводимостью. Измерение температурного хода электрических свойств в широком температурном интервале показало наличие у исследуемых веществ акцепторных уровней, расположенных вблизи заполненной зоны. Было высказано предположение, что, подобно германию, соединения AlSb, InSb и GaSb обладают акцепторными поверхностными уровнями. Это предположение подтверждалось опытами по измерению электропроводности в поперечном электрическом поле.

В работе ⁽³⁾ показано, что при определенном размере зерна концентрация носителей, обусловленная электронными переходами между поверхностными и объемными зонами, может превосходить концентрацию носителей, возникающую за счет наличия объемных примесных уровней. В ряде работ ^(4, 5) показано изменение знака проводимости *n*-германия при уменьшении размеров зерна при напылении в вакууме или механическом измельчении.

Мы получали слои AlSb, InSb и GaSb с дырочной проводимостью путем испарения в вакууме готовых указанных соединений *n*-типа.

В настоящей работе исследовалась зависимость знака проводимости соединений AlSb и InSb от размеров зерна. В качестве исходного материала брались препараты AlSb и GaSb *n*-типа, полученные методом сплавления. Затем они механически измельчались до определенной степени дисперсности. Средний размер зерна контролировался с помощью микроскопа. На различных стадиях измельчения определялся знак термо-эдс. Для этого слой порошка помещался между двумя плоскими медными или никелированными электродами, между которыми поддерживалась постоянная разность температур порядка 80—100°. Термо-эдс измерялась компенсационным методом. При этих измерениях мы получаем суммарную термо-эдс, определяемую средними размерами зерен в порошке *.

При последовательном измельчении величина термо-эдс уменьшалась. При размерах зерна порядка 2—3 μ она становилась очень малой и при дальнейшем измельчении меняла знак (в соответствии с дырочной проводимостью) и увеличивалась. Длительная выдержка порошка, а также прогрев в вакууме до 200—300° не изменяли знака проводимости; термо-эдс измерялась непосредственно в вакуумной установке.

Для сравнения проводились измерения и на прессованных образцах, термо-эдс которых оказалась несколько больше, по-видимому, вследствие лучшего контакта между зернами.

* Метод был предложен нам В. П. Жузе в частной беседе. Автор пользуется случаем выразить ему свою признательность.

Для контроля методики и сравнения все исследования были проведены и с препаратом *n*-германия, для которого подобные измерения были ранее проделаны другими авторами (⁵).

Полученные результаты показывают, что развитие поверхности у образцов AlSb и InSb ведет к появлению *p*-проводимости; это согласуется с работами автора по исследованию тонких слоев соединений A^{III}B^V, полученных методом С. А. Векшинского, а также методом испарения готовых соединений в вакууме.

Сибирский физико-технический
научно-исследовательский институт
при Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

Поступило
4 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Преснов, В. Ф. Сыноров, ЖТФ, 27, в. 1, 123 (1957). ² С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, 1944.
³ Г. Е. Пикус, Влияние поверхностных состояний электронов на оптические и электрические свойства полупроводников и диэлектриков, Диссертация, Ленинградск. гос. ун-т, 1954. ⁴ Я. Е. Покровский, ЖТФ, 24, 1229 (1954). ⁵ С. Г. Калашников, Я. Е. Покровский, ЖТФ, 22, 883 (1952).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

ЧЕН ХУН-И, БАО СЕН-КЭ и Л. И. ВАСИЛЬЕВ

**О ВЛИЯНИИ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ И ОТДЫХА
НА ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В АЛЮМИНИИ***

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 16 VIII 1957)

В последние годы применение метода внутреннего трения для изучения пластической деформации металлов получило широкое распространение (¹⁻¹⁶). При этом, однако, за редким исключением (⁶), не проводилось наблюдений влияния на внутреннее трение величины скорости пластической деформации.

Ниже сообщаются некоторые результаты измерений внутреннего трения поликристаллического Al (99,9%), деформированного растяжением на 5; 10; 15; 20; 25% со скоростями $v_1 = 4 \text{ мин}^{-1}$ и $v_2 = 6 \cdot 10^4 \% \text{ мин}^{-1}$. Длина образцов составляла 300 мм, диаметр 1,25 мм. Образцы предварительно отжигались 2 часа при 550° . Средний диаметр зерен достигал 0,1 мм.

Измерения внутреннего трения Q^{-1} проводились методом крутильного маятника Кэ Тин-суя (¹⁷⁻¹⁹). Частота колебаний была равна 0,7 гц, максимальная амплитуда деформации $3 \cdot 10^{-5}$, вес маятника 100 г, расчетная длина образцов 240 мм. Проверочные эксперименты с отожженными образцами показали независимость Q^{-1} от амплитуды деформации. Измерения осуществлялись при комнатной температуре последовательно через 5; 15; 30; 60 и 120 мин. после пластического растяжения. Часть деформированных образцов перед измерением Q^{-1} выдерживалась в течение часа при повышенной температуре.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1 и 2. Отчетливо видно, что повышение скорости пластической деформации приводит к увеличению Q^{-1} , как это отмечалось и в случае молибдена (⁶). При этом влияние скорости возрастает с увеличением степени пластического растяжения.

Непрерывный рост Q^{-1} с ростом деформации имел место также в случае Al более высокой чистоты (99,991%) в диапазоне деформаций от 5 до 95% (по отношению к площади поперечного сечения) (⁴). Аналогичные результаты были получены для Al и армко-железа в ранних работах (^{20, 21}).

Отдых при комнатной температуре приводит к постепенному уменьшению разницы значений Q^{-1} для быстро и медленно растянутых образцов. При небольших степенях деформации эта разница исчезает полностью, при более значительных деформациях она частично сохраняется. Возможно, что последнее обстоятельство в какой-то мере связано с относительной ста-

* Результаты работы доложены в Пекинском университете 25 VII 1956 г. и в Сибирском физико-техническом институте при Томском государственном университете 24 VI 1957 г.

бильностью деформационных искажений решетки Al, ответственных за повышение внутреннего трения: как известно (^{2-5, 20, 21}), в пластически деформированном Al, в противоположность некоторым другим металлам (^{3, 11, 21-23}), полного восстановления внутреннего трения ниже температуры рекристаллизации не происходит.

Рис. 2 показывает, что, как и в случае повышенных температур (^{4, 13}), наиболее быстрое восстановление внутреннего трения Al осуществляется в первые моменты отдыха. Поэтому непосредственно после деформации значения Q^{-1} , по-видимому, намного превышают измеренные и влияние скорости должно быть более заметным.

Наблюдающееся систематическое повышение остаточного внутреннего трения с ростом степени деформации присуще не только Al в условиях низкочастотных испытаний, а отмечалось, например, при высокочастотных измерениях в α -латуни, растянутой приблизительно до таких же степеней пластической деформации (⁸).

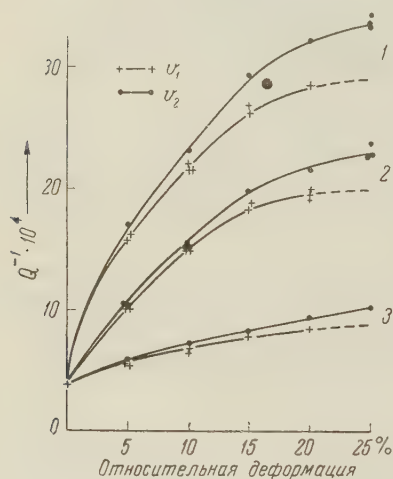


Рис. 1. Внутреннее трение алюминия Q^{-1} . 1 — через 5 мин. после пластического растяжения; 2 — через 1 час; 3 — для образцов, выдерживавшихся после деформации 1 час при 50°. Скорости растяжения: $v_1 = 2\% \text{ мин}^{-1}$; $v_2 = 6 \cdot 10^4 \% \text{ мин}^{-1}$.

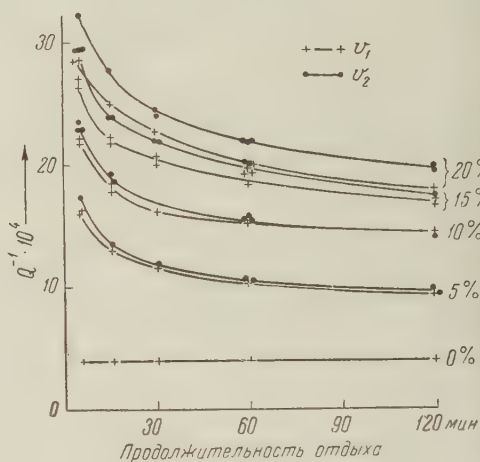


Рис. 2. Восстановление внутреннего трения при комнатной температуре в случае различных скоростей и степеней предшествовавшего пластического растяжения (степени деформации указаны рядом с кривыми). Скорости растяжения: $v_1 = 4\% \text{ мин}^{-1}$; $v_2 = 6 \cdot 10^4 \% \text{ мин}^{-1}$.

О каких структурных особенностях быстро и медленно деформированных поликристаллов Al свидетельствует разница значений Q^{-1} , судить трудно.

Возможно, что скоростная зависимость внутреннего трения отражает влияние скорости деформации на развитие полос скольжения и блокообразование, поскольку внутреннее трение наклепанных металлов обычно (^{1-4, 24, 25}) связывают с этими структурными элементами. С точки зрения дислокационных представлений (³), можно допустить, что число относительно свободных дислокаций, не заблокированных прочным контактом с примесными атомами и иными дефектами решетки, при быстром растяжении больше, чем при медленном. Деформация (и ее скорость) может влиять на состояние межзеренных границ поликристалла и, следовательно, на обусловленное вязким течением этих границ внутреннее трение (^{1-3, 13, 26, 27}), пик которого лежит при повышенных температурах. Однако нет доказательств того что это обстоятельство играет какую-либо роль в рассматриваемом случае.

Эксперименты, проведенные Тун Чже-шень под руководством одного из авторов, показали, что в случае электролитической меди влияние скорости деформации на внутреннее трение не обнаруживается.

Пекинский университет
Пекин, КНР

Поступило
12 VIII 1957

Сибирский физико-технический
научно-исследовательский институт
при Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Сборн. Упругость и неупругость металлов, ИЛ, 1954. ¹ В. С. Постников, Усп. физ. наук, 53, 1, 87 (1954). ² А. С. Новик, Сборн. Усп. физики металлов, 1, М., 1956, стр. 7—81; A. S. Nowick, Progress in Metal Physics, 4, 1 (1953). ³ Кê Ting-Sui, Trans. AIME, 188, 575 (1950). ⁴ Кê Ting-Sui, Trans. AIME, 188, 581 (1950). ⁵ R. E. Maringer, J. Appl. Phys., 24, 12, 1525 (1953). ⁶ Л. А. Гликиман, Е. А. Хейн, ЖТФ, 24, 3, 400, 560 (1954). ⁷ W. Köster, E. Stolte, Zs. Metallkunde, 45, 6, 356 (1954). ⁸ W. Köster, L. Bangert, W. Lang, Zs. Metallkunde, 46, 2, 84 (1955). ⁹ A. S. Nowick, J. Appl. Phys., 25, 9, 1129 (1954). ¹⁰ A. S. Nowick, Acta Metallurgica, 3, 4, 312 (1955). ¹¹ M. Levy, M. Metzger, Phil. Mag., 46, 380, 1021 (1955). ¹² В. С. Постников, М. М. Беляев, Физ. мет. и металловед., 2, 3, 504 (1956). ¹³ Н. Birnbaum, M. Levy, Acta Metallurgica, 4, 1, 84 (1956). ¹⁴ S. G. Holder, Jr, E. E. Stansbury, J. H. Frye, Jr, J. Metals, 8, 8, sec. 2, 993 (1956). ¹⁵ А. В. Гринь, В. А. Павлов, Физ. мет. и металловед., 4, 1, 103 (1957). ¹⁶ Кê Ting-Sui, Phys. Rev., 71, #8, 533 (1947) (цит. по ¹), стр. 198). ¹⁷ Т. S. Кê, M. Ross, Rev. Sci. Instrum., 20, 11, 795 (1949). ¹⁸ Кэ Тин-суй, Кэсюэ тунбао, № 12, 20 (1954). ¹⁹ W. Köster, Zs. Metallkunde, 32, 282 (1940). ²⁰ W. Köster, Arch. Eisenhüttenwes., 14, 271 (1940—1941). ²¹ W. Köster, K. Rosenthal, Zs. Metallkunde, 30, 345 (1938). ²² F. Forster, W. Köster, Zs. Metallkunde, 29, 116 (1957). ²³ Т. S. Кê, C. Zener, Chin. J. Phys., 8, 2, 133 (1951, (цит. по ¹), стр. 385). ²⁴ J. Friedel, C. Boulanger, C. Crussard, Acta Metallurgica, 3, 4, 380 (1955). ²⁵ Кê Ting-Sui, J. Appl. Phys., 20, 3, 274 (1949); 21, 414 (1950) (цит. по ¹), стр. 313, 325). ²⁶ В. С. Постников, ЖТФ, 24, 9, 1599 (1954).

М. Л. ЦЕТЛИН

О КОМПОЗИЦИИ И РАЗБИЕНИИ НЕПРИМИТИВНЫХ СХЕМ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 19 VII 1957)

В настоящей заметке рассматриваются схемы, образованные композицией непримитивных схем, а также разбиением непримитивных схем на подсхемы. Определения и обозначения соответствуют принятым в (1).

1. Пусть $X = (x^1, \dots, x^p)$ и $Y = (y^1, \dots, y^q)$ — наборы величин x^i ($i = 1, 2, \dots, p$), y^j ($j = 1, 2, \dots, q$), принимающих значения либо 0, либо 1, а $\tilde{X} = (\tilde{x}^0, \dots, \tilde{x}^{2^p-1})$, $\tilde{Y} = (\tilde{y}^0, \dots, \tilde{y}^{2^q-1})$ — соответствующие им простые векторы. Назовем объединением наборов X , Y набор $Z = (z^1, \dots, z^{p+q})$ такой, что $z^1 = x^1, \dots, z^p = x^p$, $z^{p+1} = y^1, \dots, z^{p+q} = y^q$. При этом набору Z будет соответствовать простой вектор $\tilde{Z} = (\tilde{z}^0, \dots, \tilde{z}^{2^{p+q}-1})$, являющийся объединением простых векторов \tilde{X} , \tilde{Y} . Примем обозначения $Z = X \times Y$, $\tilde{Z} = \tilde{X} \times \tilde{Y}$. Между координатами простых векторов \tilde{X} , \tilde{Y} и \tilde{Z} имеют место соотношения

$$\begin{aligned} \tilde{z}^{\gamma_{p+q}, \dots, \gamma_{p+1}, \gamma_p, \dots, \gamma_1} &= \tilde{x}^{\gamma_p, \dots, \gamma_1} \tilde{y}^{\gamma_{p+q}, \dots, \gamma_{p+1}}; \\ \tilde{x}^{\gamma_p, \dots, \gamma_1} &= \bigvee_{\gamma_{p+q}, \dots, \gamma_{p+1}} \tilde{z}^{\gamma_{p+q}, \dots, \gamma_{p+1}, \gamma_p, \dots, \gamma_1}; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\tilde{y}^{\gamma_{p+q}, \dots, \gamma_{p+1}} = \bigvee_{\gamma_1, \dots, \gamma_p} \tilde{z}^{\gamma_{p+q}, \dots, \gamma_{p+1}, \gamma_p, \dots, \gamma_1}. \quad (2)$$

Формулы (1), (2) легко распространяются на объединения трех и более наборов и соответствующих им простых векторов.

2. Пусть примитивная схема P имеет s обратных связей $\varphi^1, \dots, \varphi^s$; n входных шин x^1, \dots, x^n и p выходных шин f^1, \dots, f^p , а непримитивная схема Q имеет r обратных связей ψ^1, \dots, ψ^r ; m входных шин y^1, \dots, y^m и q выходных шин g^1, \dots, g^q . Пусть, далее, схеме P соответствует матрица состояний $A = \| \alpha_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \alpha'_s, \dots, \alpha'_1} (x^1, \dots, x^n) \|$ и матрица реакций

$L = \| l_{\alpha_n, \dots, \alpha_1; \beta_p, \dots, \beta_1} (\varphi^1, \dots, \varphi^s) \|$, а схеме Q соответствует матрица состояний $B = \| b_{\alpha_r, \dots, \alpha_1; \alpha'_r, \dots, \alpha'_1} (y^1, \dots, y^m) \|$ и матрица реакций

$M = \| m_{\alpha_m, \dots, \alpha_1; \beta_q, \dots, \beta_1} (\psi^1, \dots, \psi^r) \|$.

Если $\tilde{\Phi}_{t+1}$ и $\tilde{\Psi}_{t+1}$ — простые векторы состояний, \tilde{X}_{t+1} и \tilde{Y}_{t+1} — простые векторы входа, а \tilde{F}_{t+1} и \tilde{G}_{t+1} — простые векторы выхода схем P и Q соответственно, то имеют место соотношения ((1), формулы (7) и (12))

$$\tilde{\Phi}_{t+1} = \tilde{\Phi}_t A (X_{t+1}); \quad \tilde{\Psi}_{t+1} = \tilde{\Psi}_t B (Y_{t+1}); \quad (3)$$

$$\tilde{F}_{t+1} = \tilde{X}_{t+1} L (\Phi_t); \quad \tilde{G}_{t+1} = \tilde{Y}_{t+1} M (\Psi_t), \quad (4)$$

где $X_{t+1} = (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n)$; $Y_{t+1} = (y_{t+1}^1, \dots, y_{t+1}^m)$; $\Phi_t = (\varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s)$, $\Psi_t = (\psi_t^1, \dots, \psi_t^r)$. Построим композицию R схем P и Q , положив

$$f_{t+1}^1 = y_{t+1}^1, \dots, f_{t+1}^v = y_{t+1}^v; \quad x_{t+1}^1 = \vartheta_t^1, \dots, x_{t+1}^u = \vartheta_t^u; \\ g_{t+1}^1 = g_{t+1}^1, \dots, g_{t+1}^u = g_{t+1}^u; \quad v \leq \min(p, m); \quad u \leq \min(n, q). \quad (5)$$

Наличие линий задержки $\vartheta^1, \dots, \vartheta^u$ необходимо для того, чтобы не возникало противоречивых выражений типа $x = x$. Если функции f^1, \dots, f^v не зависят от переменных x^1, \dots, x^u или если функции g^1, \dots, g^u не зависят от переменных y^1, \dots, y^v , то применение дополнительных линий задержки не вызывает необходимости. Композиция R схем P и Q изображена на рис. 1, где соединения, соответствующие (5), изображены пунктиром*.

Полученная таким образом схема R будет иметь $k = m + n - u - v$ входных шин, $l = p + q - u - v$ выходных шин и $\omega = r + s + u$ обратных связей. Введем обозначения:

$$z_{t+1}^1 = x_{t+1}^{u+1}, \dots, z_{t+1}^{n-u} = x_{t+1}^n; \quad z_{t+1}^{n-u+1} = y_{t+1}^{v+1}, \dots, z_{t+1}^k = y_{t+1}^m, \quad (6)$$

$$\sigma_t^1 = \varphi_t^1, \dots, \sigma_t^s = \varphi_t^s, \quad \sigma_t^{s+1} = \psi_t^1, \dots, \sigma_t^{s+r} = \psi_t^r, \quad \sigma_t^{s+r+1} = \vartheta_t^1, \dots, \sigma_t^\omega = \vartheta_t^u; \quad (7)$$

$$h_{t+1}^1 = f_{t+1}^{v+1}, \dots, h_{t+1}^{p-v} = f_{t+1}^p, \quad h_{t+1}^{p-v+1} = g_{t+1}^{u+1}, \dots, h_{t+1}^l = g_{t+1}^q. \quad (8)$$

Состояние схемы R в момент $t+2$ описывается простым вектором $\tilde{\Sigma}_{t+1} = (\tilde{\sigma}_{t+1}^0, \dots, \tilde{\sigma}_{t+1}^{2\omega-1})$. Из соотношений (7) следует

$$\tilde{\Sigma}_{t+1} = \Phi_{t+1} \tilde{\Psi}_{t+1} \tilde{\theta}_{t+1}, \quad (9)$$

где $\tilde{\theta}_{t+1} = (\tilde{\vartheta}_{t+1}^0, \dots, \tilde{\vartheta}_{t+1}^{2u-1})$ — простой вектор, описывающий состояние в момент $t+2$ обратных связей $\vartheta^1, \dots, \vartheta^u$.

По формулам (9), (3), (4), (5), используя соотношения (1) и (2) и обозначения (6), (7), (8), вычисляются элементы матрицы состояний $C = \|c_{\alpha_w, \dots, \alpha_1; \alpha'_w, \dots, \alpha'_1}(z_{t+1}^1, \dots, z_{t+1}^k)\|$ и матрицы реакций $K = \|k_{\alpha_k, \dots, \alpha_1; \beta_l, \dots, \beta_1}$

$(\sigma_t^1, \dots, \sigma_t^\omega)\|$ непримитивной схемы R :

$$C_{\alpha_w, \dots, \alpha_1; \alpha'_w, \dots, \alpha'_1}(z_{t+1}^1, \dots, z_{t+1}^k) = \\ = \bigvee_{\substack{\beta_p, \dots, \beta_1 \\ \gamma_{q-u}, \dots, \gamma_1}} \alpha_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \alpha'_s, \dots, \alpha'_1}(\alpha_{s+r+1}, \dots, \alpha_w, z_{t+1}^1, \dots, z_{t+1}^{n-u}) \times \\ \times b_{\alpha_{s+r}, \dots, \alpha_{s+1}; \alpha'_{s+r}, \dots, \alpha'_{s+1}}(\beta_1, \dots, \beta_v, z_{t+1}^{n-u+1}, \dots, z_{t+1}^k) \times \\ \times l_{z_{t+1}^{n-u}, \dots, z_{t+1}^1; \alpha_w, \dots, \alpha_{s+r+1}; \beta_p, \dots, \beta_1}(\alpha_1, \dots, \alpha_s) \times \\ \times m_{z_{t+1}^k, \dots, z_{t+1}^{n-u+1}; \beta_v, \dots, \beta_1; \gamma_{q-u}, \dots, \gamma_1; \alpha'_w, \dots, \alpha'_{s+r+1}}(\alpha_{s+1}, \dots, \alpha_{s+r}); \quad (10)$$

* Заметим, что в качестве линий задержки $\vartheta^1, \dots, \vartheta^u$ может быть использована часть линий ψ^i ($i = 1, \dots, r$), а в качестве f^j ($j = 1, \dots, v$) — часть функций $\varphi^1, \dots, \varphi^s$.

$$\begin{aligned}
& k_{\alpha_k, \dots, \alpha_1; \beta_l, \dots, \beta_1} (\sigma_l^1, \dots, \sigma_l^w) = \\
& = \bigvee_{\substack{\delta_v, \dots, \delta_1 \\ \gamma_u, \dots, \gamma_1}} l_{\alpha_{n-u}, \dots, \alpha_1, \sigma_l^w, \dots, \sigma_l^{s+r+1}; \beta_{p-v}, \dots, \beta_1, \delta_v, \dots, \delta_1} (\sigma_l^1, \dots, \sigma_l^s) \times \\
& \times m_{\alpha_k, \dots, \alpha_{n-u+1}, \delta_v, \dots, \delta_1; \beta_l, \dots, \beta_{p-v+1}, \gamma_u, \dots, \gamma_1} (\sigma_l^{s+1}, \dots, \sigma_l^{s+r}). \quad (11)
\end{aligned}$$

Назовем композицию непримитивных схем прямой, если $u = 0$. Назовем прямую композицию последовательной, если, кроме того, $m = p = v$. В случаях прямой и прямой последовательной композиций формулы (10) и (11) упрощаются. Так, для случая прямой последовательной композиции R схем P и Q число входных шин $k = n$, число выходных шин $l = q$, число обратных связей $w = s + r$, и соответствующие формулы имеют вид

$$\begin{aligned}
C_{\alpha_w, \dots, \alpha_1; \alpha'_w, \dots, \alpha'_1} (z_{t+1}^1, \dots, z_{t+1}^n) &= \bigvee_{\beta_p, \dots, \beta_1} a_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \alpha'_s, \dots, \alpha'_1} (z_{t+1}^1, \dots, z_{t+1}^n) \times \\
&\times b_{\alpha_w, \dots, \alpha_{s+1}; \alpha'_w, \dots, \alpha'_{s+1}} (\beta_1, \dots, \beta_p) l_{z_{t+1}^n, \dots, z_{t+1}^1; \beta_p, \dots, \beta_1} (\alpha_1, \dots, \alpha_s); \quad (12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& k_{\alpha_n, \dots, \alpha_1; \beta_q, \dots, \beta_1} (\sigma_t^1, \dots, \sigma_t^w) = \\
& = \bigvee_{\gamma_p, \dots, \gamma_1} l_{\alpha_n, \dots, \alpha_1; \gamma_p, \dots, \gamma_1} (\sigma_t^1, \dots, \sigma_t^s) m_{\gamma_p, \dots, \gamma_1; \beta_q, \dots, \beta_1} (\sigma_t^{s+1}, \dots, \sigma_t^w). \quad (13)
\end{aligned}$$

Формула (13) соответствует произведению матриц L и M ⁽¹⁾.

В качестве примера рассмотрим прямую последовательную композицию s триггерных ячеек, т. е. одинаковых непримитивных схем, каждая из которых имеет одну входную шину x^i , одну выходную шину f^i , одну обратную связь φ^i и описывается матрицей состояний $A = \|a_{\alpha; \alpha'}(x_{t+1}^i)\|$ и матрицей реакций $L = \|l_{\beta; \beta'}(\varphi_t^i)\|$:

$$A = \begin{pmatrix} \overline{x_{t+1}^i} & x_{t+1}^i \\ x_{t+1}^i & \overline{x_{t+1}^i} \end{pmatrix}; \quad L = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \overline{\varphi_t^i} & \varphi_t^i \end{pmatrix}; \quad i = 1, 2, \dots, s. \quad (14)$$

Формулы для элементов матрицы состояний и матрицы реакций композиции легко следуют из (12) и (13) и имеют вид

$$\begin{aligned}
C_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \alpha'_s, \dots, \alpha'_1} (x_{t+1}^1) &= \bigvee_{\beta_{s-1}, \dots, \beta_1} a_{\alpha_1; \alpha'_1} (x_{t+1}^1) a_{\alpha_2; \alpha'_2} (\beta_1) \dots a_{\alpha_s; \alpha'_s} (\beta_{s-1}) \times \\
&\times l_{x_{t+1}^1; \beta_1} (\alpha_1) l_{\beta_1; \beta_2} (\alpha_2) \dots l_{\beta_{s-2}; \beta_{s-1}} (\alpha_{s-1}); \quad (15)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& k_{\alpha; \alpha'} (\varphi_t^1, \dots, \varphi_t^s) = \\
& = \bigvee_{\beta_{s-1}, \dots, \beta_1} l_{\alpha; \beta_1} (\varphi_t^1) l_{\beta_1; \beta_2} (\varphi_t^2) \dots l_{\beta_{s-2}; \beta_{s-1}} (\varphi_t^{s-1}) l_{\beta_{s-2}; \alpha'} (\varphi_t^s). \quad (16)
\end{aligned}$$

Выпишем полученные по этим формулам матрицы состояний и реакций композиции:

$$C = \begin{pmatrix} \overline{x_{t+1}^1} & x_{t+1}^1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \overline{x_{t+1}^1} & x_{t+1}^1 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \overline{x_{t+1}^1} & x_{t+1}^1 \\ x_{t+1}^1 & 0 & 0 & \dots & 0 & \overline{x_{t+1}^1} \end{pmatrix}; \quad K = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \overline{\varphi_t^1} \dots \varphi_t^s & \varphi_t^1 \dots \varphi_t^s \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Соответствующая схема (схема бинарного пересчета) часто исполь-

зуется в экспериментальной физике (см., например, ⁽²⁾), где приводятся многочисленные конкретные схемы ее реализации на тиратронах, электронных лампах и т. д.).

3. Пусть R — непримитивная схема, имеющая w обратных связей $\sigma^1, \dots, \sigma^w$; n входных шин x^1, \dots, x^n и l выходных шин f^1, \dots, f^l ; $C = \|c_{\alpha_w, \dots, \alpha_1; \alpha'_w, \dots, \alpha'_1} (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n)\|$, $K = \|k_{\alpha_n, \dots, \alpha_1; \beta_l, \dots, \beta_1} (\sigma_t^1, \dots, \sigma_t^w)\|$ — матрицы состояний и реакций схемы R . Укажем схемы P и Q , композиция которых является схемой R . Приведем одно из возможных разбиений схемы R на подсхемы P и Q .

Схема P имеет s обратных связей $\sigma^1, \dots, \sigma^s$; $n + w - s$ входных шин $\sigma^{s+1}, \dots, \sigma^w, x^1, \dots, x^n$ и $p + s$ выходных шин $\sigma^1, \dots, \sigma^s, f^1, \dots, f^p$. Схема Q имеет $w - s$ обратных связей $\sigma^{s+1}, \dots, \sigma^w$; $n + s$ входных шин $\sigma^1, \dots, \sigma^s, x^1, \dots, x^n$ и $l - p + w - s$ выходных шин $\sigma^{s+1}, \dots, \sigma^w, f^{p+1}, \dots, f^l$. Схеме P отвечает матрица состояний $A = \|a_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \alpha'_s, \dots, \alpha'_1} (\sigma_t^{s+1}, \dots, \sigma_t^w, x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n)\|$ и матрица реакций $L = \|l_{\alpha_{n+w-s}, \dots, \alpha_1; \beta_{p+s}, \dots, \beta_1} (\sigma_t^1, \dots, \sigma_t^s)\|$, а схеме Q — матрицы состояний $B = \|b_{\alpha_{w-s}, \dots, \alpha_1; \alpha'_{w-s}, \dots, \alpha'_1} (\sigma_t^1, \dots, \sigma_t^s, x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n)\|$ и реакций $M = \|m_{\alpha_{n+s}, \dots, \alpha_1; \beta_{l-p+w-s}, \dots, \beta_1} (\sigma_t^{s+1}, \dots, \sigma_t^w)\|$, вычисляемые по формулам:

$$\begin{aligned} & \alpha_{\alpha_s, \dots, \alpha_1; \alpha'_s, \dots, \alpha'_1} (\sigma_t^{s+1}, \dots, \sigma_t^w, x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n) = \\ & = \bigvee_{\substack{\gamma_{w-s}, \dots, \gamma_1 \\ \gamma'_{w-s}, \dots, \gamma'_1}} c_{\gamma_{w-s}, \dots, \gamma_1; \alpha_s, \dots, \alpha_1; \gamma'_{w-s}, \dots, \gamma'_1; \alpha'_s, \dots, \alpha'_1} (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n) \times \\ & \quad \times [\sigma_t^{s+1}]^{\gamma_1} \dots [\sigma_t^w]^{\gamma_{w-s}}; \end{aligned} \quad (18)$$

$$b_{\alpha_{w-s}, \dots, \alpha_1; \alpha'_{w-s}, \dots, \alpha'_1} (\sigma_t^1, \dots, \sigma_t^s, x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n) = \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & = \bigvee_{\substack{\gamma_s, \dots, \gamma_1 \\ \gamma'_s, \dots, \gamma'_1}} c_{\alpha_{w-s}, \dots, \alpha_1; \gamma_s, \dots, \gamma_1; \alpha'_{w-s}, \dots, \alpha'_1; \gamma'_s, \dots, \gamma'_1} (x_{t+1}^1, \dots, x_{t+1}^n) [\sigma_t^1]^{\gamma_1} \dots [\sigma_t^s]^{\gamma_s}; \\ & \quad l_{\alpha_{n+w-s}, \dots, \alpha_1; \beta_{p+s}, \dots, \beta_1} (\sigma_t^1, \dots, \sigma_t^s) = \\ & = \bigvee_{\gamma_{l-p}, \dots, \gamma_1} k_{\alpha_{n+w-s}, \dots, \alpha_{w-s+1}; \gamma_{l-p}, \dots, \gamma_1; \beta_{s+p}, \dots, \beta_{s+1}} (\sigma_t^1, \dots, \sigma_t^s, \alpha_1, \dots, \alpha_{w-s}) \times \\ & \quad \times [\sigma_t^1]^{\beta_1} \dots (\sigma_t^s)^{\beta_s}; \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} & m_{\alpha_{n+s}, \dots, \alpha_1; \beta_{l-p+w-s}, \dots, \beta_1} (\sigma_t^{s+1}, \dots, \sigma_t^w) = \\ & = \bigvee_{\gamma_p, \dots, \gamma_1} k_{\alpha_{n+s}, \dots, \alpha_{s+1}; \beta_{l-p+w-s}, \dots, \beta_{w-s+1}; \gamma_p, \dots, \gamma_1} (\alpha_1, \dots, \alpha_s, \sigma_t^{w-s+1}, \dots, \sigma_t^w) \times \\ & \quad \times [\sigma_t^{s+1}]^{\beta_1} \dots (\sigma_t^w)^{\beta_{w-s}}. \end{aligned} \quad (21)$$

Выражаю искреннюю признательность за интерес и внимание к работе и участие в обсуждении результатов проф. К. Ф. Теодорчику, С. В. Яблонскому и О. Б. Лупанову.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Л. Цетлин, ДАН, 117, № 6 (1957). ² А. М. Бонч-Бруевич, Применение электронных ламп в экспериментальной физике, М., 1956.

А. Д. ГЕЛЬМАН и А. И. МОСКВИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСАЛАТНЫХ И КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛУТОНИЯ (IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ РАСТВОРИМОСТИ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 15 VIII 1957)

В опубликованной литературе об оксалатных комплексах Pu (IV) имеются лишь данные Риса (1), определявшего растворимость оксалата Pu (IV) в щавелевой кислоте различной концентрации (0,001 — 0,4 мол/л) в присутствии 0,75 M HNO₃. Сведения о составе и прочности карбонатных комплексов Pu (IV) полностью отсутствуют. Имеются только качественные доказательства комплексообразования Pu (IV) с карбонатными ионами (2 а, б)

Ниже излагаются результаты определения состава и констант нестойкости оксалатных и карбонатных комплексов Pu (IV) методом растворимости. Первоначально определялась растворимость оксалата Pu(IV) в растворах оксалата аммония различной концентрации (0,001 — 0,35 мол/л) в присутствии 1,0M HNO₃.

Опыты проводились в специальном приборе для определения растворимости, в который помещался раствор со свежеприготовленным осадком оксалата Pu (IV), предварительно отмытым дистиллированной водой от избытка осадителя H₂C₂O₄. Осадок перемешивался механической мешалкой в течение 4—6 час. при 20±0,02°. Как показали предварительные опыты, этого времени вполне достаточно для установления равновесия в системе раствор — твердая фаза. Концентрация плутония в равновесных растворах повсюду определялась радиометрическим методом.

Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Растворимость Pu(C₂O₄)₂·6H₂O при увеличении концентрации оксалата аммония от 0,001 до 0,005 мол/л уменьшается, принимает минимальное значение 3,55·10⁻⁵ мол. Pu(IV) на 1 л и затем возрастает вследствие комплексообразования Pu(IV) с оксалатными ионами. Растворимость оксалата Pu(IV) в щавелевокислых растворах можно выразить уравнением вида:

Вычисление (3) с помощью уравнения (1) показало, что в оксалатных

$$S = \frac{PP}{[C_2O_4^{2-}]^2} \left\{ 1 + \frac{[C_2O_4^{2-}]}{K_{n_1}} + \frac{[C_2O_4^{2-}]^2}{K_{n_2}} + \dots + \frac{[C_2O_4^{2-}]^m}{K_{n_m}} \right\}. \quad (1)$$

растворах Pu (IV) образуются комплексные ионы * [Pu(C₂O₄)₂]²⁺,

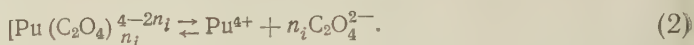
* Под составом комплексных ионов Pu(IV) повсюду подразумевается отношение и.а./аддент во внутренней сфере комплекса.

Таблица 1

Растворимость Pu(C₂O₄)₂·6H₂O в смешанных растворах HNO₃—(NH₄)₂C₂O₄ (μ≅1) в мол/л

Концентрация (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Растворимость Pu(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O	Концентрация (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Растворимость Pu(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O
0,001	6,19·10 ⁻⁵	0,175	2,38·10 ⁻⁴
0,002	5,02·10 ⁻⁵	0,21	3,35·10 ⁻⁴
0,003	4,58·10 ⁻⁵	0,233	4,18·10 ⁻⁴
0,004	4,06·10 ⁻⁵	0,257	5,36·10 ⁻⁴
0,005	3,55·10 ⁻⁵	0,28	6,87·10 ⁻⁴
0,01	4,3·10 ⁻⁵	0,303	8,92·10 ⁻⁴
0,05	5,77·10 ⁻⁴	0,327	1,135·10 ⁻³
0,14	1,8·10 ⁻⁴	0,35	1,37·10 ⁻³

$[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^0$, $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ и $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ общие концентрационные константы нестойкости которых, соответственно, равны: $K_{n_1} = 1,8 \cdot 10^{-9}$, $K_{n_2} = 1,2 \cdot 10^{-17}$, $K_{n_3} = 4,0 \cdot 10^{-24}$ и $K_{n_4} = 3,3 \cdot 10^{-28}$. Эти константы нестойкости соответствуют полному распаду комплексных ионов $\text{Pu}(\text{IV})$ по схеме:



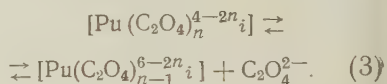
Значения общих констант нестойкости были использованы для определения ступенчатых констант нестойкости оксалатных комплексных ионов

Таблица 2

Растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде и кислотах

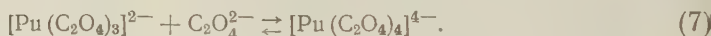
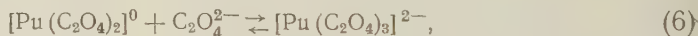
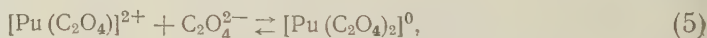
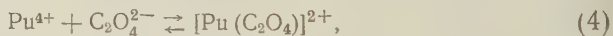
№ пп.	Растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде, мг/л	Концентрация H_2SO_4 , N/л	Растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мг/л	Концентрация HNO_3 , мол/л	Растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мг/л	Концентрация HClO_4 , мол/л	Растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мг/л
1	53	0,025	68	0,025	25	0,1	29
2	60	0,1	97	0,1	30	0,5	53
3	50	0,5	260	0,25	54	1,0	82
4	Ср 54	1,0	418	0,5	72	—	—
5	—	—	—	1,0	144	—	—

$\text{Pu}(\text{IV})$, которые оказались последовательно равны: $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-9}$, $K_2 = 6,7 \cdot 10^{-9}$, $K_3 = 3,3 \cdot 10^{-7}$ и $K_4 = 8,2 \cdot 10^{-5}$. Эти константы характеризуют диссоциацию указанных комплексных ионов $\text{Pu}(\text{IV})$ по уравнению:



В соответствии с этим, реакции комплексообразования $\text{Pu}(\text{IV})$, протекающие в рас-

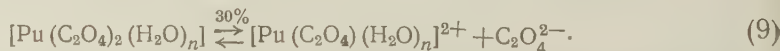
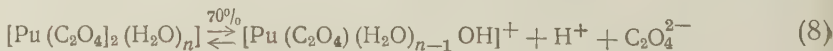
створе, могут быть выражены следующими уравнениями:



Далее была определена растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде и кислотах H_2SO_4 , HNO_3 и HClO_4 . Результаты опытов сведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в кислотах HNO_3 и HClO_4 вначале уменьшается по сравнению с растворимостью в воде, а затем, при увеличении концентрации кислот примерно свыше 0,1 N, снова начинает возрастать. По А. А. Гринбергу и Г. И. Петряку (4) снижение растворимости $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при низких концентрациях кислот обусловлено наличием кислотных свойств самого вещества. Это объяснение может быть применено и к оксалату $\text{Pu}(\text{IV})$. Кислоты по своему взаимодействию с $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах располагаются в следующий ряд: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4$. рН насыщенного водного раствора оксалата $\text{Pu}(\text{IV})$ оказался равным 4,4, а молекулярная электропроводность $470 \Omega^{-1}$.

Процесс диссоциации оксалата $\text{Pu}(\text{IV})$ (по аналогии с U^{4+}) может быть представлен в виде схемы:



На основании данных определения рН и электропроводности насыщенных

и разбавленных водных растворов $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ предполагается, что для оксалата $U(IV)$ первый процесс кислотной диссоциации протекает на 70%, а второй (процесс солевой диссоциации) — на 30% (4).

При указанной схеме диссоциации, приближенно отображающей протекающие в растворе процессы, вычисленная электропроводность близка к экспериментально найденной для насыщенных и разбавленных водных растворов $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. Оценка константы кислотной диссоциации $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ дала величину $\simeq 3 \cdot 10^{-5}$.

Значения растворимости $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ в смешанных растворах $HNO_3 - (NH_4)_2C_2O_4$ (см. табл. 1) использованы для определения графическим путем произведения растворимости оксалата $Pu(IV)$, которое оказалось равным $4 \cdot 10^{-22}$. Приблизительно такое же значение $PP_{Pu(C_2O_4)_2}$ получено при вычислении по данным растворимости $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ в хлорной кислоте непосредственно из равенства (5)

$$PP_{Pu(C_2O_4)_2} = [Pu^{4+}][C_2O_4^{2-}]^2. \tag{10}$$

Затем мы провели определение растворимости гидроокиси $Pu(IV)$ при постоянной ионной силе в водных растворах K_2CO_3 различной концентрации. Для поддержания постоянства ионной силы растворов ($\mu \simeq 10$) к ним прибавлялись различные количества KCl или $KClO_4$. рН карбонатных растворов доводился до 11,5 с помощью KOH или HCl . Исследуемый раствор со свежеприготовленным осадком гидроокиси перемешивался в течение 20—24 час. при температуре 20°. Предварительные данные показали, что растворимость гидроокиси $Pu(IV)$ за указанный период времени практически достигает своего равновесного значения. Результаты опытов приведены в табл. 3.

При концентрациях $K_2CO_3 < 1,45$ мол/л ионная сила растворов поддерживалась около 7.

Растворимость гидроокиси $Pu(IV)$ в насыщенном водном растворе KCl ($\mu \simeq 3,5$) равна $6,92 \cdot 10^{-6}$ м/л.

Как видно из табл. 3, растворимость гидроокиси $Pu(IV)$ возрастает по мере увеличения концентрации K_2CO_3 вследствие комплексообразования $Pu(IV)$ с карбонатными ионами. Вычисление показало, что в этих условиях образуется комплексный ион $[Pu(CO_3)]^{2+}$ с концентрационной константой нестойкости $1,1 \cdot 10^{-47}$.

Параллельно проведено на спектрофотометре СФ-4 исследование спектров поглощения образующихся растворов карбонатного комплекса $Pu(IV)$ в области 400—1100 мμ при комнатной температуре. Спектры поглощения карбонатных растворов $Pu(IV)$ имеют наиболее характерные максимумы поглощения при длинах волн: 426, 472, 487, 640, 690—695, 764, 794, 848—850, 1075 мμ.

Используя данные по устойчивости оксалатных комплексных ионов плутония в его различных валентных состояниях, можно провести количественное сравнение относительной склонности к комплексообразованию $Pu(III)$, $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$. Как известно, на комплексообразование оказывают влияние размеры, заряд и структура катиона, а также и другие факторы. Тенденция к комплексообразованию усиливается с ростом поляризуемости ионов, т. е. с увеличением формального заряда и уменьшением радиуса. В табл. 4 приведены вычисленные значения ионного потенциала (2в)

Таблица 3
Растворимость гидроокиси $Pu(IV)$ в водных растворах K_2CO_3 при 20° ($\mu = const$) в мол/л

Концентрация K_2CO_3	Растворимость Pu^{4+}	Концентрация K_2CO_3	Растворимость Pu^{4+}
0,362	$1,78 \cdot 10^{-4}$	2,896	$1,28 \cdot 10^{-3}$
0,724	$2,58 \cdot 10^{-4}$	3,261	$1,44 \cdot 10^{-3}$
1,448	$5,79 \cdot 10^{-4}$	3,62	$1,65 \cdot 10^{-3}$
2,172	$1,15 \cdot 10^{-3}$	—	—

$\phi = z/r$ (где z — заряд иона, r — радиус иона в ангстремах), которые могут быть использованы при сравнении относительной склонности к комплексообразованию плутония в различных степенях окисления.

Таблица 4

Ионные потенциалы плутония в различных валентных состояниях

Катион	$r, \text{\AA}$	ϕ
Pu^{4+}	1,03	2,91
Pu^{4+}	0,90	4,44
PuO_2^{2+}	0,87	1,15
PuO_2^{3+}	0,81	2,47

Отсюда видно, что тенденция к комплексообразованию у различных ионов плутония должна убывать в следующем порядке: $\text{Pu}^{4+} > \text{Pu}^{3+} \simeq \text{PuO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^{3+}$, т. е. в порядке уменьшения ионных потенциалов, приведенных в табл. 4. Влияние структуры катионов должно сильно сказываться на устойчивости комплексных ионов. Это особенно заметно на ионах плутоноила и плутонила. Сопоставление общих констант нестойкости⁽⁵⁾ для оксалатных комплексных ионов $\text{Pu}(\text{III})$, $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Pu}(\text{VI})$ показывает, что порядок расположения ионов Pu по склонности к комплексообразованию, предсказываемый по табл. 4, оправдывается:

Состав комплексного иона $[\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^0$, $[\text{Pu}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{PuO}_2^{\text{VI}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Общие константы нестойкости $1,2 \cdot 10^{-17} > 4,9 \cdot 10^{-10} \simeq 5 \cdot 10^{-13}$

Склонность Pu к комплексообразованию в различных валентных состояниях с анионами типа CO_3^{2-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{3-}$ и др., вероятно, будет иметь тот же порядок, что и в случае оксалатов.

Весьма интересным является также вопрос о влиянии на склонность к комплексообразованию размера, заряда и структуры анионов различных кислот. Используя данные табл. 5, анионы по склонности к комплексообразованию с $\text{Pu}(\text{IV})$ можно расположить в следующий ряд: $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{3-} > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \simeq \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Таблица 5

Константы диссоциации органических кислот и константы нестойкости комплексных ионов $\text{Pu}(\text{IV})$

Кислота	Константы диссоциации кислот	Состав комплексных ионов $\text{Pu}(\text{IV})$	Общие константы нестойкости комплексных ионов $\text{Pu}(\text{IV})$	Метод определения	Определили
HCO_3^-	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$[\text{Pu}(\text{CO}_3)]^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{-47}$	По растворимости	Гельман и Москвин
$\text{HC}_6\text{H}_4\text{O}_6^-$	$5 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{8-}$	$5,0 \cdot 10^{-32}$	Поляр.огр.	Виноградов, Грызгин
$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$	$1,74 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{8-}$	$6,0 \cdot 10^{-33}$	То же	Те же
HC_2O_4^-	$5,18 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$	$3,3 \cdot 10^{-28}$	По растворимости	Гельман, Москвин
			$3,2 \cdot 10^{-28}$	Поляр.огр.	Фомин и др.

Сравнение общих констант нестойкости (см. табл. 5) с константами диссоциации органических кислот подтверждает точку зрения И. Хиндмена^(2г) о соответствии между силой водородных кислот и прочностью комплексных ионов $\text{Pu}(\text{IV})$, образованных анионами данных кислот.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
1 VIII 1957

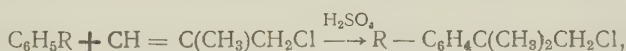
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ The Transuranium Elements, ed. by G. Seaborg and J. Katz, I, 1949, p. 423—433.
² Актиниды, под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца 1955: а) стр. 292—293; б) стр. 331; в) стр. 254; г) стр. 297. ³ К. Б. Яцимирский, Усп. хим., 22, в. 4, 416 (1953). ⁴ А. А. Гринберг, Г. И. Петряк, Тр. Рад. инст., Химия и геохимия, 7, 50 (1956).
⁵ А. И. Москвин, А. Д. Гельман, Журн. неорг. хим., 3, в. 4—5 (1958).

В. Н. ГРАМЕНИЦКАЯ, Г. И. НИКИШИН
и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

КОНДЕНСАЦИЯ АЛКИЛЕЕНЗОЛОВ С ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫМИ ИЗОБУТИЛЕНА

Реакция алкилирования ароматических углеводородов алкенилгалогенидами при использовании серной кислоты как катализатора представляет несомненный интерес, так как позволяет простым путем получать алкил-ароматические соединения с атомом галоида в алкильном радикале. Было установлено ⁽¹⁾, что хлористый аллил, так же как и пропилен, в присутствии серной кислоты конденсируется с бензолом за счет двойной связи; при этом получается β-хлоризопропилбензол. Позже в качестве хлоралкилирующего средства был использован хлористый металлил, а в качестве катализатора — фтористый водород ⁽²⁾ и серная кислота ⁽³⁾. При соотношении бензол : хлористый металлил: 96% серная кислота 3 : 1 : 0,15 выход β-хлортретично-бутилбензола составил 68%. Даже изменив соотношение реагентов до 3,3 : 3,8 : 3,9, Шмерлинг и Ипатьев ⁽⁴⁾ получили в основном β-хлортретично-бутилбензол и бис-(β-хлортретичнобутил)-бензол с выходом лишь 2,6%. При хлоралкилировании толуола хлористым изокротилом получался продукт, которому без всяких доказательств было приписано строение *n*-(β-хлортретичнобутил)толуола ⁽⁵⁾. Имея перед собой задачу синтеза алкил-ароматических углеводородов и их производных с разветвленными содержащими четвертичные углеродные атомы алкильными радикалами, мы осуществили конденсацию хлористого металлила с алкилбензолами:



где R : CH₃—, C₂H₅—, изо-C₃H₇—, трет-C₄H₉ и (CH₃)₃C — CH₂—.

Условия, в которых проводились реакции конденсации, соотношения реагентов и выходы продуктов, представлены в табл. 1, свойства полученных веществ в табл. 2. Во всех случаях были получены продукты конденсации с выходами 64—98%, которые, как видно из табл. 1 на примере третичнобутилбензола, зависят от порядка прибавления реагентов. В том случае, когда кислота прибавлялась к смеси третичнобутилбензола и хлористого металлила (при прочих равных условиях), выход составил 42%; если хлористый металлил прибавлялся к смеси третичнобутилбензола и серной кислоты — 64%. Существенное влияние оказывают также количество серной кислоты и температура реакции. При изменении соотношения металлил : серная кислота с 1 : 0,15 до 1 : 0,5 и снижения температуры с 20 до 0° выход с 64% увеличился до 98%. Только из продуктов реакции третичнобутилбензола с хлористым металлилом удалось выделить *n*-(β-хлортретичнобутил)третичнобутилбензол, который является твердым веществом, легко выкристаллизовавшимся из смеси с метаизомером. Жидкий остаток и все другие (β-хлортретичнобутил)алкилбензолы, как показал анализ инфракрасных спектров, являются смесью *n*- и *m*-изомеров, которые не удалось разделить ни разгонкой на колонке, ни вымораживанием. Были сделаны попытки определить соотношение изомеров в продуктах конденсации метил-, этил-,

Исходные вещества	Соотноше- ние алк. бензол : га- лоидн. алк.: H ₂ SO ₄	Темп. реак- ции, °C	Кон- центра- ция H ₂ O ₄ , %	Продукт реакции	Выход, %
C ₆ H ₆ и H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Cl	3 : 1 : 0,15	20	96	C ₆ H ₅ -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl n-ClCH ₂ C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ - -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl с примесью <i>м</i> -изомера	64—66 2—4
То же	3 : 1 : 0,15	0—4	100	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl n-ClCH ₂ C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ - -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl с примесью <i>м</i> -изомера	72—74 4—6
" "	3 : 1 : 0,5	20	96	C ₆ H ₅ -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl n-ClCH ₂ C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ - -CH ₂ Cl с примесью <i>м</i> -изомера	60 12
C ₆ H ₆ и BrCH=C(CH ₃) ₂ То же	3 : 1 : 0,15 3,4 : 1 : 0,26	20 20	100 100	C ₆ H ₅ -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Br То же	23,5 35
C ₆ H ₆ и CH ₂ =C(CH ₂ Cl) ₂ То же	3 : 1 : 1 3 : 1 : 1	20 20	96 100	— C ₆ H ₅ C(CH ₂ Cl) ₂ -CH ₃	— 3,6
" "	1,5 : 1 : 1 3,8 : 1 : 1	50—60 30	100 100	То же " "	3 6,3
CH ₃ -C ₆ H ₅ и H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Cl	3 : 1 : 0,15	20	100	n-CH ₃ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl с примесью <i>м</i> -изомера	74,5
C ₂ H ₅ -C ₆ H ₅ и H ₂ C=C(CH ₃)-CH ₂ Cl	3 : 1 : 0,15	10	100	n-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl с примесью <i>м</i> -изомера	73
n-C ₆ H ₇ -C ₆ H ₅ и H ₂ C=C(CH ₃)-CH ₂ Cl То же	3 : 1 : 0,15 3 : 1 : 0,3	10 10	100 100	n-и-C ₆ H ₇ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl с примесью <i>м</i> -изомера	70 80
" "	3 : 1 : 0,5	0	100	" "	65,5
Трет.-C ₆ H ₉ -C ₆ H ₅ и H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Cl То же *	3 : 1 : 0,15 3 : 1 : 0,15	20 20	100 100	n-трет.-C ₆ H ₉ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ - -CH ₂ Cl	64 42
" "	3 : 1 : 0,3	10	100	с примесью <i>м</i> -изомера	70,5
" "	3 : 1 : 0,6	10	100	То же	65,5
" "	3 : 1 : 0,5	0	100	" "	98—99
Трет.-C ₆ H ₉ -C ₆ H ₅ и BrCH=C(CH ₃) ₂	1,5 : 1 : 0,15	20	100	n-трет.-C ₆ H ₉ -C ₆ H ₄ - -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Br	23,5
C ₆ H ₁₁ -C ₆ H ₅ +H ₂ C=C(CH ₃)-CH ₂ Cl То же	3 : 1 : 0,5 3 : 1 : 0,5	30 20	96 96	n-C ₆ H ₁₁ -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl То же	14 54

* Кислота добавлялась порциями по 10 г к смеси третичнобутилбензола и хлористого металлила через час.

изопропил- и третичнобутилбензола с хлористым металлилом путем окисления их азотной кислотой и разделения образующихся фталевых кислот в виде их бариевых солей ⁽⁶⁾. Однако во всех случаях удалось выделить только терефталевую кислоту. На основании данных по окислению, представленных в экспериментальной части, можно полагать, что *м*-изомеры образуются в очень незначительных количествах, главным же продуктом являются *п*-изомеры. Для выяснения вопроса о сравнительной реакционной способности в реакции конденсации алкилбензолов и бензола был проведен опыт хлоралкилирования эквимолекулярной смеси бензола и кумола хлористым металлилом. Оказалось, что в продуктах реакции приблизительно в равных количествах содержатся β-хлортретичнобутилбензол и β-хлортретичнобутилкумол. В целях расширения ассортимента галоидалкилирующих средств были изучены реакции конденсации бензола и третичнобутилбензола с бромистым изокротилом в тех же условиях, в которых осуществлялась конденсация этих ароматических соединений с хлористым металлилом. Однако высоких выходов продуктов здесь достичь не удалось. Особенно интересным представлялось осуществить конденсацию бензола 3-хлор-2-хлорметил-пропеном-1. Но и в этом случае 1,3-дихлор-2-метил-2-фенилпропан получался с выходами только 3—6%. Основная масса 3-хлор-2-хлорметил-пропена-1 не претерпевает каких-либо изменений в усло-

Таблица 2

№ п.п.	Структурная формула	Т. кип., °C/мм рт.ст.	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Найдено, %			Вычислено, %		
						найд.	по реф. связей	C	H	Hal	C	H	Hal
1	$C_6H_5-C(CH_3)_2CH_2Br$	76,5/2	—	1,2818	1,5454	52,62	52,77	—	—	37,24 37,33			37,4
2	$C_6H_5-C(CH_2Cl)_2-CH_3$	76—77/1	—	1,1695	1,5498	55,06	54,71						
3	$n-C_8H_{17}-C(CH_3)_2-CH_2Cl$	82,5—84/1	—	1,0247	1,5240	54,55	54,61	72,28 72,31	8,06 8,16	18,92 19,07	72,31	8,27	19,40
4	с примесью <i>m</i> -изомера $n-C_8H_{17}-C(CH_3)_2-CH_2Cl$	93—94/1	—	1,009	1,5210	59,36	59,30	73,51 73,45	8,76 8,62	17,87 18,07	73,26	8,71	18,02
5	<i>n-u</i> - $C_8H_{17}-C(CH_3)_2-CH_2Cl$	110—112/3	—	0,9937	1,5156	64,18	63,98	74,33 74,47	9,16 9,14	16,66 16,52	74,09	9,09	16,83
6	с примесью <i>m</i> -изомера <i>n</i> -трет.- $C_8H_{17}-C(CH_3)_2-CH_2Cl$	113—114/1	53,5	—	—	—	—	74,95 74,99	9,24 9,43	15,69 15,46	74,80	9,41	15,77
7	То же с примесью <i>m</i> -изомера <i>n</i> -трет.- $C_8H_{17}-C(CH_3)_2-CH_2Cl$	107—108/1	—	0,9862	1,5140	68,12	68,66	74,75 74,65	9,43 9,25	15,66 15,99	74,80	9,41	15,77
8	<i>n</i> -трет.- $C_8H_{17}-C(CH_3)_2-CH_2Cl$	137—138/1	36,5	—	—	—	—	62,68 62,51	7,98 7,94	29,56 29,36	62,46	7,86	29,68
9	<i>n</i> - $C_8H_{17}-C(CH_3)_2-CH_2Cl$	114—116/1	—	0,9780	1,5145	73,57	73,35	75,57 75,38	9,60 9,59	—	75,43	9,79	—

виях реакции. Все β-хлор (или бром)-третичнобутилалкилбензолы легко и с хорошими выходами образуют магнийорганические соединения, которые, в свою очередь, с успехом могут быть использованы в реакции Гриньяра.

Экспериментальная часть

Синтез исходных галоидпроизводных изобутилена

Хлористый металлil получался при хлорировании изобутилена в газовой фазе. В реакцию конденсации брался продукт с т. кип. 70—71°/743 мм, n_D^{20} 1,4280. Лит. данные (7): т. кип. 71,5°/760 мм, n_D^{20} 1,4291.

Бромистый изокротил получался с выходом 47—50% при дегидробромировании 1,2-дибром-2-метилпропана. Дибромид в свою очередь был получен присоединением брома к изобутилену. На 1 г-мол. дибромиды бралось 1,2 г-мол. КОН в 180—200 мл 75—95% этилового спирта. Всего получено 900 г бромистого изокротила с т. кип. 91—91,5°, n_D^{20} 1,4610. Лит. данные (8): т. кип. 91—91,3°, n_D^{20} 1,4603.

3-хлор-2-хлорметил-пропен-1 получался с выходом 60% при хлорировании хлористого металлilа в жидкой фазе. Всего получено 850 г дихлорида с т. кип. 133°, n_D^{20} 1,4750. Лит. данные (9): т. кип. 53°/45 мм, n_D^{20} 1,4740.

Синтез исходных гомологов бензола

Третичнобутилбензол получался при алкилировании бензола хлористым трет. бутилом в присутствии безводного хлорного железа (10). с т. кип. 168—170°, n_D^{20} 1,4920. Выход 80%. Лит. данные (11): т. кип. 168,5—170°, n_D^{20} 1,4912.

Неопентилбензол получался из хлористого трет. бутила и бензилмагнийхлорида с выходом 63%. После разгонки на колонке над натрием выделена фракция с т. кип. 185—187°, n_D^{20} 1,4907. Лит. данные (12): т. кип. 185—186°, n_D^{20} 1,4885.

Реакция конденсации

Реакция конденсации проводилась в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и термометром. Исходные вещества брались обычно в расчете на 1 г-мол. галоидпроизводного изобутилена. Лишь при конденсации неопентилбензола с хлористым металлилом и 3-хлор-2-хлорметил-пропена-1 с бензолом галоидалкенилы брались в количествах 0,5—0,8 г-мол. К смеси алкилбензола с серной кислотой при энергичном перемешивании прибавлялся алкенилгалогенид со скоростью 1 г-мол/час. После окончания прибавления реакционная масса перемешивалась еще в течение 12 час. (более длительное перемешивание не влияет на выход продуктов реакции). Затем содержимое колбы промывалось дважды холодной водой, слабым раствором соды и сушилось над хлористым кальцием. Алкилбензол и исходный галоидалкенил отгонялись при 40—80° и 90—100 мм рт. ст. Продукты конденсации выделялись при разгонке в вакууме.

Доказательство строения β -бромтретичнобутилбромида. Из бромида — продукта конденсации бензола с бромистым изокротилом — был приготовлен гриньяров реагент. В результате реакции последнего с углекислотой была получена β -фенилизовалериановая кислота с т. пл. 58—59°.

Найдено %: С 74,32; 74,25; Н 7,74; 7,86
 $C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 74,12; Н 7,92

Лит. данные (3): т. пл. 58—59°.

Окисление продуктов конденсации алкилбензолов с хлористым металлилом. Окисление проводилось 20% HNO_3 в автоклаве при 200°, в течение 1,5 часа. Для реакции брались 5-граммовые навески галоидалкилов и в 1,5 раза большее, по сравнению с расчетным, количество 20% HNO_3 . Полученные фталевые кислоты очищались переводом их в аммиачные соли. При подкислении упаренных небольших объемов растворов аммиачных солей были выделены кислоты с выходами 66—70%. После 15-часового кипячения 1 г кислот с 15 мл метафосфорной и 1,5 мл конц. H_2SO_4 во всех случаях с выходом 91—93% получен диметилвый эфир терефталевой кислоты с т. пл. 141—142°, не давший депрессии температуры плавления с заведомо чистым образцом.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
 Академии наук СССР

Поступило
 28 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

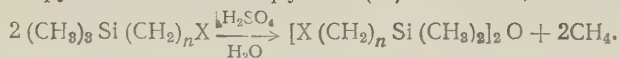
- ¹ R. Truttlau, C. R., 202, 1286 (1936). ² W. S. Calcott, J. M. Tirker, V. Weinmayer, J. Am. Chem. Soc., 61, 1010 (1939). ³ F. C. Whitmore, C. A. Weisgerber, A. C. Shabica, J. Am. Chem. Soc., 65, 1469 (1943).
- ⁴ L. Schmerling, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., 67, 862 (1945).
- ⁵ S. Archer, J. D. Malkemus, C. M. Suter, J. Am. Chem. Soc., 67, 43 (1945).
- ⁶ M. E. Smith, J. Am. Chem. Soc., 43, 1920 (1921). ⁷ Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 47. ⁸ E. A. Braude, C. J. Timmons, J. Chem. Soc., 1950, 2000. ⁹ J. T. Grasson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc., 75, 3344 (1953). ¹⁰ D. Nigtingale, R. G. Taylor, H. W. Smelzer, J. Am. Chem. Soc., 63, 258 (1941).
- ¹¹ V. N. Ipatieff, B. B. Corson, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., 58, 919 (1936).
- ¹² V. N. Ipatieff, L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., 60, 1476 (1938).

Б. Н. ДОЛГОВ, Д. Н. АНДРЕЕВ и В. П. ЛЮТЫЙ

**ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ R
НА УСТОЙЧИВОСТЬ СВЯЗИ Si—R К ДЕЙСТВИЮ
КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 VIII 1957)

В 1951 г. Соммер с сотр. ⁽¹⁾ обнаружил, что при действии на кремнийорганические соединения, содержащие группировку $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, концентрированной серной кислоты происходит отщепление одной метильной группы, и после гидролиза водой образуются соединения, содержащие силоксановую связь. Промежуточным продуктом является кремнийорганический сульфат ⁽²⁾, разлагающийся под действием воды с образованием связи $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$. Эта новая в химии кремнийорганических соединений реакция была осуществлена с рядом соединений, содержащих в боковой цепи различные функциональные группы (X): $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{CO}-\text{CH}_3$.

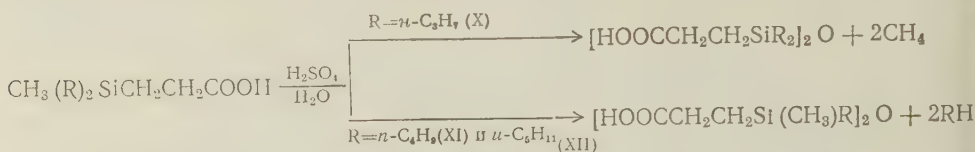


Позднее А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова и Ю. П. Егоров ^(3,4) установили, что аналогичная реакция имеет место при действии H_2SO_4 и на кремнеуглеводороды, содержащие шести- и пятичленные циклы, причем в первом случае, наряду с отщеплением метильной группы, происходило расщепление и шестичленного цикла, а во втором случае расщеплению подвергалось только пятичленное кольцо. Аналогичным образом вели себя и соединения, содержащие четырехчленные циклы. При действии H_2SO_4 на диметилтриметилсилан ⁽⁵⁾ происходило расщепление только цикла. В противоположность этим соединениям тетраэтилсилан оказался весьма устойчив к действию концентрированной H_2SO_4 . Взбалтывание этого соединения с H_2SO_4 даже в течение 9,5 час. вызывало расщепление связи $\text{Si} - \text{C}_2\text{H}_5$ всего на 4—5% ⁽³⁾.

Химическая устойчивость связи $\text{Si} - \text{C}_2\text{H}_5$ была недавно подтверждена и нами ⁽⁶⁾ на примере действия концентрированной H_2SO_4 на метилдиэтилсилилпропионовую кислоту. Было установлено, что расщеплению подвергалась только связь $\text{Si} - \text{CH}_3$.

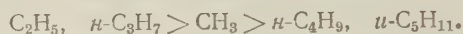
Из этих данных можно сделать вывод, что устойчивость связи $\equiv \text{Si} - \text{C} \equiv$ по отношению к действию концентрированной H_2SO_4 должна зависеть от величины и структуры углеводородных радикалов, связанных с этим атомом углерода. Для проверки этого предположения нами было синтезировано 3 новых одноосновных γ -кремнийорганических кислоты (VII, VIII и IX) общей формулы $\text{CH}_3(\text{R})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (где $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ и $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$) и изучено их отношение к действию концентрированной H_2SO_4 в стандартных условиях. В результате проведенных исследований были получены 3 двухосновные кремнийорганические кислоты: 4, 4, 6, 6-тетра-*n*-пропил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая (X), 4,6-диметил-4, 6-ди-*n*-бутил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая (XI) и 4,6-диметил-4,6-диизоамил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая (XII).

Строение полученных кислот указывает на то, что разрыв связи Si — C в исходных кислотах VII, VIII и IX происходил у различных радикалов. В кислоте VII, содержащей группировку $\text{CH}_3(\text{н-С}_3\text{H}_7)_2\text{Si—}$, разрыв происходил по связи $\equiv\text{Si—CH}_3$; в остальных же двух кислотах (VIII и IX) разрыву подвергались связи $\equiv\text{Si—C}_4\text{H}_9$ и $\equiv\text{Si—C}_5\text{H}_{11}$:



Полученные нами данные подтвердили предположение, что в γ -кремнийорганических кислотах, содержащих группировку $(\text{CH}_3)_2\text{Si—}$ порядок расщепления связей Si — CH_3 и Si — R под действием концентрированной H_2SO_4 определяется величиной углеводородного радикала R. При $\text{R} = \text{н-С}_2\text{H}_5$ и $\text{н-С}_3\text{H}_7$ расщепление происходит по связи Si — CH_3 ; при $\text{R} = \text{н-С}_4\text{H}_9$ и $\text{н-С}_5\text{H}_{11}$ расщепление происходит по связи Si — R.

Таким образом, исследованные радикалы по устойчивости к действию концентрированной H_2SO_4 можно расположить в следующий ряд:



Исходные одноосновные γ -кремнийорганические кислоты получались по методике, описанной Соммером с сотр. (7). $\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ получался фотохимическим хлорированием $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (8) и переводился в $\text{CH}_3(\text{R})_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ действием RMgX .

Константы полученных соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ соединения	Формула	Т. кип., °C/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	
					выч.***	найд.
I*	$\text{CH}_3(\text{н-С}_3\text{H}_7)_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$	191,5—192,5/758	1,4432	0,8882	53,64	53,37
II**	$\text{CH}_3(\text{н-С}_4\text{H}_9)_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$	101,5—102/12	1,4475	0,8845	62,90	62,54
III	$\text{CH}_3(\text{н-С}_5\text{H}_{11})_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$	124/10	1,4474	0,8731	72,16	71,93
IV	$\text{CH}_3(\text{н-С}_3\text{H}_7)_2\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	155/7	1,4412	0,9520	84,75	83,93
V	$\text{CH}_3(\text{н-С}_4\text{H}_9)_2\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	193/18	1,4445	0,9436	94,01	93,13
VI	$\text{CH}_3(\text{н-С}_5\text{H}_{11})_2\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	174—175/5	1,4469	0,9317	103,27	102,81
VII	$\text{CH}_3(\text{н-С}_3\text{H}_7)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	147,5/5	1,4508	0,9156	59,61	59,48
VIII	$\text{CH}_3(\text{н-С}_4\text{H}_9)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	180,5/11	1,4510	0,9082	68,87	68,31
IX	$\text{CH}_3(\text{н-С}_5\text{H}_{11})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	174,5/5	1,4536	0,8949	78,13	78,05
X	$[\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{н-С}_3\text{H}_7)_2]_2\text{O}$	140—140,5/11	1,4560	0,9998	107,58	106,30
XI	$[\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{н-С}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)]_2\text{O}$	154/8	1,4670	1,0125	98,32	99,35
XII	$[\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{н-С}_5\text{H}_{11})(\text{CH}_3)]_2\text{O}$	155/17	1,4675	1,0064	107,58	106,90

* Литературные данные: т. кип. 192°; n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 0,8902 (*).

** Литературные данные: т. кип. 227,5/767; n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 0,8827 (10).

*** MR_D вычислялось по Варрику (11).

Экспериментальная часть

Метилди-*н*-пропилхлорметилсилан (I). Получен взаимодействием магнийбромпропила (приготовленного из 112 г (4,6 г-ат.) магния и 738 г (6 мол.) *н*-пропилбромида) с 226 г (1,38 мол.) метилдихлорхлорметилсилана. Фракционированием выделено 105 г (0,58 мол.) I. Выход 42%.

Метилди-*н*-бутилхлорметилсилан (II). Получен взаимодействием магнийбромбутила (приготовленного исходя из 150 г. (6 г-ат.)

магния и 822 г (6 мол.) *n*-бутилбромида) с 410 г. (2,5 мол.) метилдихлорхлорметилсилана. Получено 270 г (1,3 мол.) II. Выход 52%.

Метилдиизоамилхлорметилсилан (III). Получен взаимодействием магнийбромизоамила (приготовленного исходя из 109 г (4,5 г-ат.) магния и 722 г (4,7 моля) изоамилбромида) с 256 г (1,6 моля) метилдихлорхлорметилсилана. Фракционированием выделено 202 г (0,86 мол.) III. Выход 54%.

Найдено %: Si 11,54
 $C_{12}H_{27}ClSi$. Вычислено %: Si 11,95

Описываемые ниже метилдиалкилсилилметилмалонаты получались взаимодействием Na-малонового эфира с метилдиалкилхлорсиланами по описанной в литературе (7) методике.

Метилди-*n*-пропилсилилметилмалонат (IV). Получен взаимодействием Na-малонового эфира (приготовленного из 11,5 г (0,5 г-ат.) металлического Na, 800 мл абс. этанола и 83,5 г (0,52 моля) малонового эфира) и 90 г (0,5 моля) I. Фракционированием выделено 96 г (0,31 моля) IV. Выход 62%.

Найдено %: Si 9,36. Эф. ч.* 374
 $C_{15}H_{30}O_4Si$. Вычислено %: Si 9,28. Эф. ч. 370

Метилди-*n*-бутилсилилметилмалонат (V). Получен взаимодействием Na-малонового эфира (приготовленного из 25,5 г (1,11 г-ат.) металлического Na, 800 мл абс. этанола и 186,5 г (1,16 моля) малонового эфира) и 240 г (1,11 моля) II. Фракционированием выделено 150 г (0,49 моля) V. Выход 45%.

Найдено %: Si 8,48. Эф. ч. 335
 $C_{17}H_{34}O_4Si$. Вычислено %: Si 8,50. Эф. ч. 338

Метилдиизоамилсилилметилмалонат (VI). Получен исходя из 19 г (0,81 г-ат.) металлического Na, 800 мл абс. этанола, 132 г (0,82 моля) малонового эфира и 190 г (0,81 моля) III. Фракционированием выделено 160 г (0,45 моля) VI. Выход 56%.

Найдено %: Si 7,86. Эф. ч. 309
 $C_{19}H_{48}O_4Si$. Вычислено %: Si 7,83. Эф. ч. 312

Полученные метилдиалкилсилилметилмалонаты IV, V и VI переводились в одноосновные кислоты омылением крепкой КОН (1 : 1) по методике, описанной в литературе (7).

γ -Метилди-*n*-пропилсилилпропионовая кислота (VII). 90 г (0,3 моля) IV было омылено крепкой щелочью. Выделено 51,5 г (0,26 моля) VII. Выход 85%.

Найдено %: Si 14,0. К. ч.** 269
 $C_{10}H_{22}O_2Si$. Вычислено %: Si 13,87. К. ч. 276

γ -Метилди-*n*-бутилсилилпропионовая кислота (VIII). 145 г (0,44 моля) V было омылено крепкой щелочью. Выделено 93 г (0,4 моля) VIII. Выход 91%.

Найдено %: Si 12,32. К. ч. 239
 $C_{12}H_{26}O_2Si$. Вычислено %: Si 12,20. К. ч. 243

γ -Метилдиизоамилсилилпропионовая кислота. 150 г (0,42 моля) VI было омылено крепкой щелочью. Выделено 85 г (0,33 моля) IX. Выход 80%.

Найдено %: Si 10,84. К. ч. 215
 $C_{14}H_{30}O_2Si$. Вычислено %: Si 10,86. К. ч. 217

Взаимодействие γ -метилдиалкилсилилпропионовых кислот с концентрированной серной кислотой.

* Эф. ч. — эфирное число.

** К. ч. — кислотное число.

Все опыты проводились в следующих стандартных условиях. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой с ртутным затвором, вносилась конц. H_2SO_4 уд. веса 1,83, из расчета 200 мл на 1 моль кремнийорганической одноосновной кислоты. Затем из капельной воронки при перемешивании в течение 1 часа добавлялась кремнийорганическая кислота. При этом происходило разогревание реакционной смеси и выделение газообразных или легкокипящих продуктов. Перемешивание продолжалось еще 2 часа, после чего смесь выливалась на лед. Выпавшая в виде густого масла дикарбоновая кислота экстрагировалась эфиром, эфирный раствор промывался водой, сушился безводным CuSO_4 , эфир отгонялся и дикарбоновая кислота выделялась фракционированием в вакууме.

Взаимодействие метилди-*n*-пропилсилилпропионовой кислоты с H_2SO_4 . К 44 мл H_2SO_4 прилито 45 г (0,22 моля) VII. Фракционированием выделено 32 г (0,08 моля) 4, 4, 6, 6-тетра-*n*-пропил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновой кислоты (X). Выход 73 %.

Найдено %: Si 14,40. К. ч. 286
 $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{Si}_2$. Вычислено %: Si 14,37. К. ч. 287

Взаимодействие метилди-*n*-бутилсилилпропионовой кислоты с H_2SO_4 . К 76 мл H_2SO_4 прилито 88 г (0,38 моля) VIII. Фракционированием выделено 62 г (0,17 моля) 4,6-диметил-4,6-ди-*n*-бутил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновой кислоты (XI). Выход 90 %

Найдено %: Si 15,50. К. ч. 299
 $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{Si}_2$. Вычислено %: Si 15,48. К. ч. 309

Взаимодействие метилдиизоамилсилилпропионовой кислоты с H_2SO_4 . К 62 г H_2SO_4 прилито 80 г (0,31 моль) IX. Реакция сопровождалась выделением летучего продукта, кипящего при 27—29° (изопентан). Фракционированием выделено 47 г (0,12 моля), 4,6-диметил-4,6-диизоамил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновой кислоты XII. Выход 77 %.

Найдено %: Si 14,32. К. ч. 287
 $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{Si}_2$. Вычислено %: Si 14,37. К. ч. 287

Институт химии силикатов
 Академии наук СССР

Поступило
 5 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

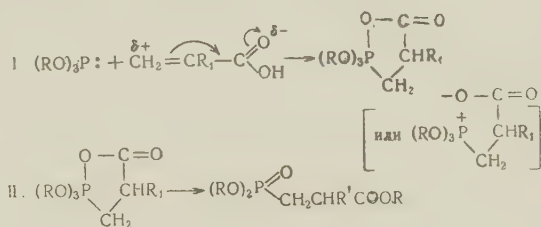
- ¹ L. H. Sommer, N. S. Marans et al., J. Am. Chem. Soc., **73**, 882, (1951).
- ² L. H. Sommer, W. P. Barie, J. Gould, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3765 (1953).
- ³ А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, Ю. П. Егоров, ДАН, **102**, № 6, 1131 (1955).
- ⁴ А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1085.
- ⁵ L. H. Sommer, G. A. Baum, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5002 (1954).
- ⁶ Б. Н. Долгов, Э. В. Кухарская Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 968.
- ⁷ L. H. Sommer, J. R. Gold, G. M. Goldberg, N. S. Marans, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1509 (1949).
- ⁸ В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, **94**, № 3, 485 (1954).
- ⁹ В. Ф. Миронов, Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 182.
- ¹⁰ В. Ф. Миронов, ДАН, **108**, № 2, 266 (1956).
- ¹¹ E. L. Warrik, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2456, (1946).

В. А. КУХТИН, Гильм КАМАЙ и Л. А. СИНЧЕНКО

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ТРИАЛКИЛФОСФИТАМИ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 13 XI 1957)

В ранее опубликованных работах ⁽¹⁾ Гильм Камай и В. А. Кухтин показали, что триалкилфосфиты могут претерпевать арбузовскую перегруппировку под действием α,β -непредельных альдегидов и кислот, причем в случае кислот реакция протекает по схеме:



Продолжая исследования в этой области, мы установили, что при известных условиях к молекуле триалкилфосфита может присоединяться не одна, а несколько молекул метакриловой кислоты, реакция в этом случае принимает характер теломеризации.

Тщательно очищенный триэтилфосфит (очищенный натрием и тщательно разогнанный) может теломеризоваться с метакриловой кислотой без катализатора. Образование теломера происходит как при комнатной температуре, так и при нагревании.

Фосфит, очищенный простой разгонкой с метакриловой кислотой, не теломеризуется.

Однако даже в том случае, когда теломеризация без катализатора и происходит, количество теломера незначительно. Поэтому прежде всего необходимо было подыскать подходящий катализатор для проведения теломеризации фосфитов с метакриловой кислотой.

Коннель и Кувер ⁽²⁾, описавшие недавно теломеризацию триалкилфосфитов с лактонами, использовали в качестве катализаторов триэтиламин и метилат натрия.

Проведенные нами опыты показали, что хотя эти два катализатора и вызывают теломеризацию триалкилфосфитов с метакриловой кислотой, употребление их в качестве катализаторов затруднительно, так как трудно достичь хорошей воспроизводимости эксперимента; выходы же теломеров обычно не велики.

Наиболее подходящим катализатором реакции теломеризации триалкилфосфитов с метакриловой кислотой оказалась перекись бензоила. Нами была изучена теломеризация в присутствии различных количеств перекиси бензоила и при различных соотношениях исходных компонентов. При этом получены теломеры с различным средним молекулярным весом.

Все полученные теломеры представляют собой белые порошкообразные продукты, не обладающие определенной температурой плавления, при нагревании они размягчаются и обугливаются, практически не растворимы при комнатной температуре в ацетоне, диоксане, бензоле, нитробензоле, четыреххлористом углероде, этиловом спирте, гексане, анилине, хлороформе. Растворяются при нагревании в метаноле, уксусной кислоте.

Результаты наших экспериментов сведены в табл. 1.

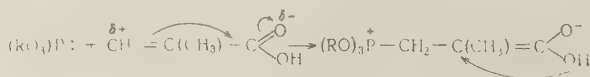
Таблица 1

Влияние условий опыта на средний молекулярный вес и степень полимеризации (n) теломеров $(\text{RO})_2\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}]_n\text{R}$ (опыты проводились при 20°)

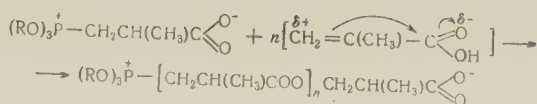
№ опыта	Исходные реагенты	Молярное соотношение реагентов	Катализатор	Количество катализатора, вес. %	Содержание фосфора, %	n	Мол. вес (средн.)			Выход теломера, %
							выч.	найд. (по фосфору)	определ. криоскопическ.	
1	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	1 : 2	CH_3ONa^-	0,2	5,5	5	596	558	—	26,8
2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ $(\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH})$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	1 : 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0,4	5,4	5	596	582	—	25,2
3	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	1 : 1	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	0,01	6,1	4	510	504	—	47,3
4	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	1 : 5	То же	0,01	3,9	7	768	752	665	44,4
5	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	1 : 10	" "	0,01	2,4	14	1371	1410	—	30,2
6	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	1 : 5	" "	0,001	5,9	4	510	515	—	14,3
7	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	1 : 5	" "	0,1	1,34	23	2144	2109	—	89,2
8	—O—C=O $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}^+ \quad \text{CHCH}_3$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	1 : 4	" "	0,01	4,6	6	682	680	—	51,2
9	$(\text{C}_2\text{H}_7\text{O})_2\text{P}$ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$	1 : 5	" "	0,2	3,4	8	896	930	855	34,5

Если исходить из наших ранее опубликованных работ ⁽¹⁾, то можно предполагать, что теломеризация протекает по следующей схеме.

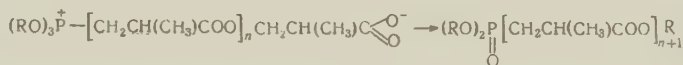
1. Начало цепи:



2. Рост цепи:



3. Обрыв цепи:



Возможно, что теломер имеет другую структуру, если рост цепи происходит путем присоединения в положение 1—2, как это имеет место при полимеризации акрилатов, а не в положение 1—4, как при взаимодействии α , β -непредельных кислот с фосфитами. Структура теломера нами не изучалась.

Для проверки предложенной схемы реакции был проведен такой опыт. Смесь эквимолекулярных количеств триэтилфосфита и метакриловой кислоты оставлялась при комнатной температуре до полного исчезновения фосфита в смеси. Предполагалось, что при этом образуется промежуточный продукт арбузовской перегруппировки, отвечающий первой стадии реакции. Затем к реакционной массе добавлялся четырехкратный избыток метакриловой кислоты с добавкой перекиси бензоила в качестве катализатора. Тотчас же начиналось интенсивное образование теломера. Теломер получен с хорошим выходом и аналогичен по свойствам с полученным в том опыте, когда компоненты сразу сливались в том же соотношении (см. опыты №№ 4 и 9).

Полученный результат, во-первых, подтверждает образование промежуточного продукта при взаимодействии триалкилфосфитов с α , β -непредельными кислотами и, во-вторых, подтверждает вероятность предположенного механизма теломеризации. Остается неясной роль катализатора, механизм его влияния на теломеризацию.

Проведенные опыты показали, что с увеличением концентрации метакриловой кислоты в исходной смеси увеличивается средний молекулярный вес теломера. Так, при прочих равных условиях при молярном соотношении фосфита и метакриловой кислоты 1 : 1, средний молекулярный вес теломера 504; при соотношении 1 : 5, молекулярный вес 752, а при соотношении 1 : 10 он становится равным 1410 (см. табл. 1, опыты №№ 3, 4, 5).

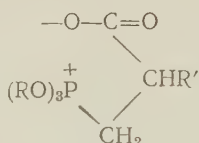
Как показывают наши опыты, при увеличении концентрации перекиси бензоила средний молекулярный вес теломера возрастает (в пределах проведенных опытов). При теломеризации триэтилфосфита с метакриловой кислотой в молярном соотношении 1 : 5 влияние концентрации перекиси бензоила на средний молекулярный вес теломера выражается следующим образом:

Концентрация перекиси бензоила	Средний молекулярный вес
0,1	2109
0,01%	752
0,001%	515

Известно, что при полимеризации акрилатов обычно наблюдается обратная зависимость. Очевидно, в случае теломеризации уменьшение процента перекиси бензоила приводит к ослаблению интенсивности теломеризации, быстрее происходит обрыв цепи, реакция направляется в основном в сторону арбузовской перегруппировки.

Способность промежуточного продукта присоединения триэтилфосфита к метакриловой кислоте вступать в реакцию теломеризации заставляет нас

предполагать, что связь P — O в цикле носит ионный характер. Если бы первоначально образовавшийся в ходе арбузовской перегруппировки двуполярный ион стабилизировался в циклический промежуточный продукт с ковалентной связью P — O, то он едва ли мог бы служить началом цепи при теломеризации, во всяком случае теломеризация протекала бы менее интенсивно, чем в смеси исходных компонентов, а наши опыты показали, что при взаимодействии метакриловой кислоты с промежуточным продуктом теломеризация протекает интенсивнее и оканчивается быстрее, чем в смеси фосфита и кислоты. Поэтому следует предполагать, что промежуточный продукт имеет строение



Необходимо отметить, что Коннель и Кувер ⁽²⁾ также предполагают образование промежуточного двуполярного иона при присоединении фосфита к лактону, далее реакция идет в двух направлениях: или происходит арбузовская перегруппировка, ведущая к образованию фосфонкарбонового эфира, или, при определенных условиях, происходит рост цепи с образованием теломера.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова
Казанский филиал Научно-исследовательского
кинофотоинститута

Поступило
28 VI 1957

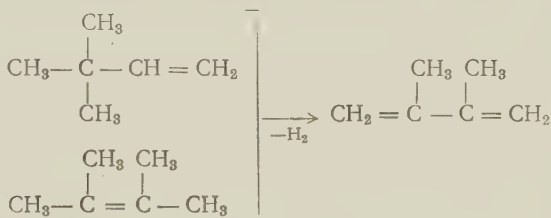
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Гильм Камай, В. А. Кухтин, ДАН, 109, 91 (1956); ДАН, 112, 868 (1957).
² R. M. Connel, H. W. Coover, J. Am. Chem. Soc., 78, 4453 (1956).

Академик **И. Н. НАЗАРОВ**, Л. Н. ИВАНОВА и Б. А. РУДЕНКО

ПОЛУЧЕНИЕ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПУТЕМ

Целью проводимого исследования был синтез 2,3-диметилбутадиена-1,3, являющегося возможным ценным исходным продуктом для получения каучукоподобных полимеров, а также и для ряда синтезов препаративной органической химии. Наиболее дешевым исходным сырьем для синтеза 2,3-диметилбутадиена-1,3 могут служить компоненты гексановой фракции продуктов переработки нефти, подвергаемые превращению в разветвленные гексаны и последующему двухступенчатому дегидрированию. Особый интерес для решения вопроса о возможности применения этого сырья для получения 2,3-диметилбутадиена-1,3 представляет вторая стадия процесса: дегидрирование разветвленных гексенов, в частности третичнобутилэтилена и тетраметилэтилена в 2,3-диметилбутадиен-1,3:



В литературе ⁽¹⁾ имеются указания на возможность получения 2,3-диметилбутадиена-1,3 из 2,3-диметилбутана дегидрированием последнего над Al_2O_3 и Cr_2O_3 , также имеется патент ⁽²⁾ по дегидрированию неогексана над $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ при 426—649° и давлении 4 ата в смесь гексенов (выход 14—15%), из которых 70% составлял тетраметилэтилен.

Дегидрирование третичнобутилэтилена и тетраметилэтилена проводилось нами на катализаторах, используемых для промышленного превращения бутилена в дивинил. Было установлено, что первый из этих углеводородов в условиях дегидрирования не превращается в 2,3-диметилбутадиен-1,3, в то время как дегидрирование тетраметилэтилена приводит к образованию 2,3-диметилбутадиена-1,3. Дегидрирование проводилось при температуре 600—675°, объемной скорости 1000—1500—2000 л на 1 л катализатора в час при восьмикратном разбавлении водяным паром, на катализаторах К-12, К-18 и К-16. При разгонке катализата собиралась фракция с т. кип. 68—75°, содержание диена в которой определялось конденсацией с малеиновым ангидридом ⁽³⁾; 2,3-диметилбутадиен-1,3, из фракции с т. кип. 68—75° выделялся ректификацией. Влияние температуры и объемной скорости на ход процесса было исследовано на катализаторе К-12. Установлено, что при повышении температуры с 600 до 675° содержание диена в конденсате возрастает, выход диена остается довольно постоянным, возрастает газообразование. Оптимальными условиями процесса являются: температура 625—650° и объемная скорость порядка 1500 л на 1 л катализатора в час. В этих условиях выход диена оставался довольно постоянным и равнялся 10—13% на взятый и 25—30% на вступивший в реакцию

углеводород. Результаты дегидрирования на катализаторе К-18 существенно не отличались от результатов, полученных на К-12. На катализаторе К-16 выход диена составлял 20—23% на взятый и 40—50% на вступивший в реакцию углеводород.

В настоящее время нами продолжается работа по дегидрированию тетраметилэтилена, несимметричного метилизопропилэтилена, а также 2,2- и 2,3-диметилбутанов.

Экспериментальная часть

Третичнобутилэтилен, т. кип. $40^{\circ}/760$ мм, n_D^{20} 1,3760, d_4^{20} 0,6520 получен с выходом 50% пиролизом ацетата пинаколинового спирта (4). Тетраметилэтилен, т. кип. $73^{\circ}/760$ мм n_D^{20} 1,4122, d_4^{20} 0,7080 получен дегидратацией пинаколинового спирта над $ZnCl_2$ на пемзе при $192—200^{\circ}$ (5).

Дегидрирование проводилось в кварцевой трубке, содержащей 5 мл катализатора, помещенной в трубчатую электрическую печь с электронным регулятором температуры. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Углеводород и вода подавались при помощи дозаторов плунжерного типа. Газ собирался в газометре, жидкие продукты и вода конденсировались в охлаждаемом приемнике. Углеводородный слой отделялся и сушился $CaCl_2$. При разгонке его собиралась фракция с т. кип. $68—75^{\circ}$, состоящая из тетраметилэтилена и диена. 2,3-диметилбутадиен-1,3 идентифицирован аддуктом с малеиновым ангидридом-4,5-диметил-цис- Δ^4 -тетрагидрофталевым ангидридом с т. пл. $74—76^{\circ}$ (из петролейного эфира с т. кип. $60—80^{\circ}$). Аддукт переведен в 4,5-диметил-цис- Δ^4 -тетрагидрофталевую кислоту с т. пл. $187—192^{\circ}$ (из водного спирта) (6). Проверка пригодности методики определения диеновых продуктов с малеиновым ангидридом (3) к смеси тетраметилэтилен и 2,3-диметилбутадиен-1,3 показала ее полную применимость.

Дегидрирование третичнобутилэтилена на К-12 при 625° , объемной скорости 1580 л на 1 л катализатора в час и разбавлении водяным паром 1 : 7,7. Подано углеводорода 45,6 мл (0,353 моля), воды 49,7 мл. Собрано углеводородного слоя 36 мл (21,7 г), воды 49 мл (2,7 моля). После опыта система продувается азотом для вытеснения оставшегося в ней газа. Собрано газа 10,25 л (при нормальных условиях). Разгонка конденсата: I фр.— т. кип. $28—40^{\circ}$ 2,5 г; II фр.— т. кип. $40—57^{\circ}$ 15,1 г; остаток 0,8 г.

Результаты разгонки показывают, что катализат не содержит фракции с т. кип. $68—75^{\circ}$.

Ход опыта представлен в табл. 1.

Таблица 1

Время, мин.	Температура, $^{\circ}C$	Подача углеводорода, мл	Подача воды, мл	Собрано газа, л	Время, мин.	Температура, $^{\circ}C$	Подача углеводорода, мл	Подача воды, мл	Собрано газа, л
Дегидрирование третичнобутилэтилена					Дегидрирование тетраметилэтилена				
0	625	4,0	—	—	0	630	—	—	—
5	625	4,0	4,25	0,45	5	630	3,4	4,0	0,65
10	625	4,0	4,25	1,25	10	630	3,4	2,8	1,25
15	625	4,0	4,25	2,15	15	630	3,4	3,7	1,80
20	625	4,0	4,25	2,75	20	630	3,4	4,0	2,25
25	625	4,0	4,25	3,65	25	630	4,0	4,0	2,75
30	625	4,0	4,25	4,55	30	630	4,0	4,3	3,25
35	625	4,0	4,25	5,65	35	630	3,7	4,0	3,60
40	625	5,7	4,25	6,95	40	630	3,7	4,0	3,90
45	625	2,8	4,25	7,95	45	630	3,7	7,1	4,20
50	625	4,0	4,25	8,65	50	630	3,7	3,1	4,40
55	625	4,0	4,25	9,65	55	630	3,7	2,3	4,65
60	625	1,1	2,84	10,75	60	630	3,1	4,8	5,0

Дегидрирование тетраметилэтилена на К-12 при 630°, объемной скорости 1600 л/л. часи разбавлении 1:7,3. Ход опыта см. в табл. 1. Подано углеводорода 43,2 мл (0,363 моля), воды 48 мл (2,6 моля). Собрано углеводорода 36 мл (25 г), воды 48 мл. Собрано газа 6,4 л (при нормальных условиях). Состав газа (без O₂ и N₂): CO₂ 5,4%; C₄ непред. 9,73%; этилен 2,39%; H₂ 55,5%; предельные 23%; CO 4,04%. Вес газа 1,26 г. При разгонке конденсата собрана основная фракция (23,6 г) с т. кип. 68—74° (содержание 2,3-диметилбутадиена-1,3 12,5%). Получено диена 2,95 г. Вступило в реакцию 9,9 г тетраметилэтилена, вернулось его обратно 20,7 г. Выход диена на взятый углеводород 9,9% теории; выход диена на прореагировавший углеводород 30,5% теории. Результаты опытов по изучению влияния температуры приведены в табл. 2.

Таблица 2

	600°	600°	612,5°	625°	625°	630°	627,5°	650°	675°
Выход диена на взятый углеводород, %	4,9	3,5	11,3	11,1	10,4	9,9	11,0	17,3	15,0
Выход диена на прореагировавший углеводород, %	11,8	12,8	22,9	29,3	31,8	29,8	30,0	29,5	18,7
Содержание диена в катализате (фр. т. кип. 68—74°), %	7,6	4,4	15,6	15,2	13,0	12,5	16,4	23,8	30,7

Таблица 3

	Объемн. скорость, л/л. ч				
	1000	1000	1500	2000	
Выход диена на взятый тетраметилэтилен, %	10,7	11,7	9,9	8,9	9,3
Выход диена на прореагировавший тетраметилэтилен, %	22,6	20,6	29,8	20,1	24,8

Результаты опытов по изучению влияния объемной скорости при температуре 630° приведены в табл. 3.

Данные сравнительных опытов на катализаторах К-12, К-18 и К-16 приведены в табл. 4. Опыты проводились при 630° и объемной скорости 1500 л/л.час.

Таблица 4

	Катализатор			
	К-12	К-18	К-16	
Выход диена (от теории) на взятый тетраметилэтилен, %	9,9	8,1	10,7	23,5
Выход диена (от теории) на прореагировавший тетраметилэтилен, %	29,8	31,0	31,8	49,6
Содержание диена в катализате (фракция т. кип. 68—74°), %	12,5	9,6	13,6	30,4

Таблица 5

Фракция	Т. кип., °С	Количество, мл	Содержание диена, %
I	34—55	13,6	—
II	61—68,3	4,8	54,6
III*	68,3—68,8	22,4	89,5
IV	68,8—70,2	8,6	64,1
V	70,2—71,6	15,0	26,8
VI	71,6—72	16,0	10,2
VII	72—72,8	122,6	—
Остаток	—	7,0	—

По литературным данным () т. кип. 2,3-диметилбутадиена-1,3 68,7°.

III. Выделение 2,3-диметилбутадиена. 210 мл конденсата (фракция с т. кип. 68—74°) было подвергнуто разгонке на колонке в 60 т. т. Количества, температура кипения полученных фракций и содержание 2,3-диметилбутадиена в них приводятся в табл. 5.

Поступило
25 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ам. пат. 2 438 315; Chem. Abstr., 42, 4192 (1948). ² Ам. пат. 2 400 688; Chem. Abstr., 41, 275 (1947). ³ А. И. Гуляева и др., Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, 1950, стр. 195. ⁴ F. C. Whitmore, H. S. Rothrock, J. Am. Chem. Soc., 55, 1106 (1933). ⁵ Е. И. Эрзютова, Алкилирование α- и β-олефинов третичными галоидалкилами в присутствии ZnCl₂, Диссертация, ИОХ АН СССР, М., 1954. ⁶ E. Farmer, F. Warren, J. Chem. Soc., 1929, 897. ⁷ P. N. Kogerman, Sitzungsber. Naturforsch. Ges. Univ. Tartu, 41, № 3—4, 62 (1934); Chem. Abstr., 29, 3297 (1935).

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. А. ВОЛЬКЕНАУ и В. Д. ВИЛЬЧЕВСКАЯ

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ В РЯДУ ФЕРРОЦЕНА

ЦИКЛИЗАЦИЯ γ -ФЕРРОЦЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ КИСЛОТ И КЕТОКИСЛОТ

В предыдущем сообщении (¹) на примере синтеза ди(кетотетрагидроинденил)железа из ди(ω -карбоксипропил)ферроцена нами была продемонстрирована возможность внутримолекулярного ацилирования в ряду ферроцена. Настоящая работа является расширением и продолжением первого сообщения. Она посвящена циклизации монзамещенных производных ферроцена.

Взаимодействием ферроцена с хлорангидридом β -карбометоксипропионовой кислоты нами был получен β -карбометоксипропионилферроцен, а из него — β -карбоксипропионилферроцен.

Циклизовать β -карбоксипропионилферроцен действием полифосфорной или серной кислоты не удалось. В мягких условиях вещество возвращалось неизмененным, а в жестких разрушалось.

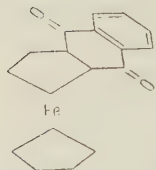
β -карбоксипропионилферроцен был восстановлен по Клемменсену до ω -карбоксипропилферроцена. Последний, подобно ди(ω -карбоксипропил)ферроцену, легко заиклизовался при нагревании с полифосфорной кислотой. В результате образовалось кетотетрагидроинденил-циклопентадиенил-железо. Строение последнего было доказано: а) получением производного по кетогруппе; б) бромированием, которое привело к пентабромциклопентану, т. е. обнаружило наличие в молекуле незамещенного циклопентадиенильного кольца; в) инфракрасным спектром*, который подтвердил наличие незамещенного кольца (частоты: 1008 и 1106 см^{-1}).

Нами была также исследована циклизация *o*-карбоксибензоилферроцена. Исходный *o*-карбоксибензоилферроцен был получен взаимодействием ферроцена с хлорангидридом *o*-карбометоксибензойной кислоты с последующим гидролизом образовавшегося *o*-карбометоксибензоилферроцена.

В противоположность ферроценилзамещенным кетокислотам жирного ряда *o*-карбоксибензоилферроцен легко циклизуется и полифосфорной, и концентрированной серной кислотами. В тех же условиях циклизуется и *o*-карбометоксибензоилферроцен.

Таким образом, наблюдается полная аналогия с производными бензола. Известно, что бензоилпропионовая кислота не циклизуется, а *o*-бензоилбензойная легко образует антрахинон просто при нагревании (²).

Исследование строения продукта циклизации показало, что он имеет строение I, так как образует пентабромциклопентан при бромировании и в его инфракрасном спектре имеются линии, характерные для незамещенного циклопентадиенильного кольца (частоты: 1003 и 1107 см^{-1}).



Вышеприведенные результаты подтверждают вывод, сделанный в предыдущем сообщении (¹): β -ферроценилзамещенные карбоновые кислоты претерпевают внутримолекулярное ацилирование в то же циклопентадиенильное кольцо, в котором уже стоит заместитель.

Это относится даже к *o*-карбоксибензоилферроцену, в котором это коль-

* Приведенные в работе спектры сняты Л. А. Казичиной и Б. В. Локшиным.

но несколько дезактивировано уже находящейся в нем СО-группой. β -Карбоксипропионилферроцен совсем не циклизуется.

Объясняется ли это тем, что цепочка из четырех атомов углерода недостаточно длинна, чтобы соединить два циклопентадиенильных кольца ферроцена, или свободное кольцо тоже несколько дезактивируется (³) первой СО-группой, — этот вопрос будет решен дальнейшим исследованием.

Экспериментальная часть

1. Получение β -карбометоксипропионилферроцена. К раствору 10 г (0,051 моля) ферроцена в 100 мл сероуглерода прибавлен раствор 7 г (0,05 моля) $AlCl_3$ и 8 г (0,05 моля) хлорангидрида β -карбометоксипропионовой кислоты в 25 мл абс. эфира. После нагревания в течение часа сероуглерод был слит, а остаток разложен льдом с HCl . Выпавший при этом осадок был дважды перекристаллизован из петролейного эфира с бензолом (3 : 1). Таким образом получено 5,2 г (32% от теоретического) β -карбометоксипропионилферроцена — оранжевого вещества с т. пл. 60°. Вещество хорошо растворимо в спирте, эфире, бензоле, $CHCl_3$, умеренно — в гептане.

Найдено %: C 59,94; 60,15; H 5,13; 5,31; Fe 18,74; 18,56
 $C_{15}H_{16}O_3Fe$. Вычислено %: C 60,00; H 5,33; Fe 18,66

Метод является общим для получения моноацилферроценов.

2. Получение β -карбоксипропионилферроцена. 6,4 г β -карбометоксипропионилферроцена в течение 5 час. нагревались с 30 мл 30% водного раствора КОН. Из полученного щелочного раствора после подкисления выделено 5,6 г (92,5% от теоретического) β -карбоксипропионилферроцена — красно-оранжевого вещества с т. пл. 149—150° после перекристаллизации из 50%-го метилового спирта.

Найдено %: C 59,09; 58,93; H 4,97; 4,89; Fe 18,50; 18,48
 $C_{14}H_{14}O_3Fe$. Вычислено %: C 58,74; H 4,89; Fe 19,58

3. Получение ω -карбоксипропилферроцена. 1 г β -карбоксипропионилферроцена был восстановлен десятикратным избытком амальгамированного цинка и соляной кислоты в ледяной уксусной кислоте (нагревание 5 час.). В результате получено 0,89 г (97,8% от теоретического) ω -карбоксипропилферроцена с т. пл. 117—118° после перекристаллизации из петролейного эфира с бензолом (1 : 1).

Найдено %: C 61,85; 61,94; H 5,80; 5,93; Fe 20,22; 20,39
 $C_{14}H_{16}O_2Fe$. Вычислено %: C 61,76; H 5,88; Fe 20,58

4. Циклизация ω -карбоксипропилферроцена. 2,1 г ω -карбоксипропилферроцена были смешаны с полифосфорной кислотой (из 8 мл H_3PO_4 , уд. вес 1,695 и 16 г P_2O_5) и оставлены на 3 суток при комнатной температуре, а затем нагревались 1 час при 50—60°. Потом реакционная смесь была разложена щелочью со льдом и продукт циклизации извлечен эфиром. Получено 1,05 г (56,4% от теоретического) кетотетрагидроинденил-циклопентадиенил-железа — желтого кристаллического вещества с т. пл. 84° после перекристаллизации из петролейного эфира.

Найдено %: C 66,12; 66,01; H 5,61; 5,53; Fe 22,15; 22,08
 $C_{14}H_{14}OFe$. Вычислено %: C 66,14; H 5,51; Fe 22,04

Получен семикарбазон кетотетрагидроинденил-циклопентадиенил-железа с т. пл. 198 — 198,5°.

Найдено %: C 57,88; 57,83; H 5,64; 5,53; Fe 18,05; 17,95; N 13,6; 13,36
 $C_{15}H_{17}ON_3Fe$. Вычислено %: C 57,87; H 5,46; Fe 18,00 N 13,5;

5. Получение *o*-карбометоксибензоилферроцена. *o*-Карбометоксибензоилферроцен был получен из 15 г (0,08 моля) ферроцена в 150 мл сероуглерода, 15,9 г (0,08 моля) хлорангидрида *o*-карбомет-

оксибензойной кислоты и 21 г (0,158 моля) $AlCl_3$ в 60 мл абс. эфира в тех же условиях, что β -карбометоксипропионилферроцен. Выход продукта 23,2 г (82,8% от теоретического), т. пл. 138° после перекристаллизации из 50%-го метилового спирта, а затем из гептана (литературные данные: $134\text{—}135^\circ$ ⁽¹⁾). Вещество не дает депрессии температуры плавления с *o*-карбометоксибензоилферроценом, полученным этерификацией *o*-карбоксибензоилферроцена ⁽¹⁾.

6. Получение *o*-карбоксибензоилферроцена. *o*-Карбоксибензоилферроцен был получен гидролизом *o*-карбометоксибензоилферроцена в условиях, описанных в опыте 2, с выходом 95%. Красно-оранжевое вещество имело т. разл. $183\text{—}184^\circ$ после перекристаллизации из воды с CH_3OH (1 : 3) (ср. ⁽¹⁾).

Найдено %: C 65,10; 65,11; H 4,25; 4,16; Fe 15,92; 16,04
 $C_{18}H_{14}O_3Fe$. Вычислено %: C 64,68; H 4,22; Fe 16,71

Калиевая соль *o*-карбоксибензоилферроцена, так же как и натриевая ⁽¹⁾, мало растворима в воде и при гидролизе выпадает из раствора в виде блестящих оранжевых кристаллов.

7. Восстановление *o*-карбоксибензоилферроцена. 1 г *o*-карбоксибензоилферроцена восстановлен двадцатикратным избытком амальгамированного цинка и соляной кислоты с постепенным прибавлением последней в течение 10 час. при нагревании.

Перекристаллизованный из метилового спирта с водой (3 : 1) продукт плавился при $173\text{—}174^\circ$. Выход *o*-карбоксибензилферроцена 0,82 г (86% от теоретического).

Найдено %: C 67,41; 67,37; H 5,07; 5,14; Fe 17,62; 17,45
 $C_{18}H_{16}O_2Fe$. Вычислено %: C 67,5; H 5,00; Fe 17,45

8. Циклизация *o*-карбометоксибензоилферроцена. 3 г *o*-карбометоксибензоилферроцена, смешанные с 10 мл концентрированной серной кислоты, были оставлены на 10 час. при комнатной температуре. Затем реакционная смесь при тщательном охлаждении была нейтрализована и продукт извлечен эфиром. Получено 1,45 г (54% от теоретического) желтого кристаллического вещества, не плавящегося выше 300° . Вещество растворимо в бензоле, спирте, толуоле, может быть перекристаллизовано из ксилола.

Найдено %: C 68,36; 68,22; H 4,05; 4,02; Fe 17,19; 17,17
 $C_{18}H_{12}O_2Fe$. Вычислено %: C 68,38; H 3,83; Fe 17,66

Тот же продукт получен с 34% выходом циклизацией в вышеприведенных условиях *o*-карбоксибензоилферроцена. К тому же результату привела циклизация с помощью полифосфорной кислоты.

9. Бромирование продуктов циклизации *o*-карбоксипропилферроцена и *o*-карбоксибензоилферроцена. Бромирование обоих продуктов было осуществлено одинаково.

Подлежащее бромированию вещество растворялось в CCl_4 , к нему прибавлялся раствор брома в CCl_4 , и смесь кипятилась 1—2 часа. После удаления осадка $FeBr_3$ хлороформенный раствор испарялся и маслянистая часть остатка вымывалась эфиром, а оставшийся кристаллический пентабромциклопентан перекристаллизовывался из спирта, т. пл. $103\text{—}104^\circ$ (литературные данные ⁽⁴⁾: $103\text{—}104^\circ$). Продукт идентифицировался по температуре плавления смешанной пробы с заведомым образцом.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, В. Д. Вильчевская, ДАН, 111, 362 (1956). ² Ullmann, Lieb. Ann., 291, 24 (1896). ³ Н. А. Несмеянов, О. А. Ревутов, ДАН, 115, № 3 (1957). ⁴ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Т. В. Никитина, Н. А. Симукова, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 739.

В. С. НЕШПОР, Ю. Б. ПАДЕРНО и Г. В. САМСОНОВ

О БОРИДАХ РЕНИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым, 20 IX 1957)

Сведения о соединениях рения с бором в литературе практически отсутствуют, если не считать беглого упоминания в работе Хайне и Моэрс⁽¹⁾ о возможности получения сплавов рения с бором при нагревании рения с BVg_3 . Эти соединения интересны в первую очередь в связи с тем, что они должны иметь черты сходства как со стабильными, тугоплавкими и твердыми боридами вольфрама⁽²⁾, так и с неустойчивыми боридами марганца⁽³⁾.

В связи с этим в настоящей работе исследовался фазовый состав сплавов рения с бором, приготовленных в расчете на получение химических соединений, существующих в системах металлов, близких по электронному строению и свойствам к рению, т. е. в системах с бором вольфрама, молибдена и марганца: Re_4B , Re_2B , Re_3B_2 , ReB , Re_3B_4 , Re_2B_3 , ReB_2 и Re_2B_5 .

Сплавы готовились методом спекания спрессованных смесей порошков рения и бора в вакуумной лабораторной печи⁽⁴⁾ на подкладке из горячепрессованного карбида бора при температуре 1900° в продолжение 0,5—2 час. Исходный порошок содержал 99,966% Re и незначительные количества примесей: 0,008% K; 0,006% Na, 0,013% Ca; 0,003% Fe; 0,001% Al; 0,001% Si; 0,003% Ni. Порошок бора был получен вакуумной очисткой магнетермического аморфного бора и содержал 99,8% B.

Рентгенограммы образцов снимались на медном излучении в камере РКД диаметром 57,3 мм по методу порошка. Цилиндрические образцы диаметром 0,8 мм готовились на парафиновой связке для предотвращения взаимодействия с атмосферой⁽⁵⁾.

Рентгенограммы сплавов приведены на рис. 1. Была сделана попытка идентификации полученных сплавов методом сравнения положений линий на рентгенограммах с теоретически рассчитанными положениями линий для аналогичных известных фаз в других системах, причем значение атомного радиуса рения было принято равным $1,373 \text{ \AA}$ ⁽⁶⁾. При этом удовлетворительного соответствия структур полученных фаз с известными боридными фазами получено не было.

Начиная с состава Re_4B наблюдается постепенная перестройка решетки рения. Наряду с линиями рения, значительно размытыми, появляется некоторое количество дополнительных слабых линий, также имеющих размытый характер. При дальнейшем увеличении содержания бора до 33 ат.% эти линии становятся более резкими. При попытке расшифровать эту γ -фазу с помощью кривых Хэлла большинство линий удастся проиндексировать в тетрагональной системе с постоянными решетки: $a = 5,47$ и $c = 4,73 \text{ \AA}$. Дальнейшее увеличение содержания бора также сопровождается постепенным изменением вида рентгенограмм. Начиная с 50 ат.% бора рентгенограммы всех образцов почти идентичны. Несмотря на отсутствие значительных изменений структуры при переходе от одного сплава к другому, наблюдается заметное различие между рентгенограммами образцов составов, далеко отстоящих друг от друга. Следует отметить более близкое сходство

рентгенограмм сплавов внутри областей составов 20—35 ат. % В и 40—80 % В, чем между этими областями. Это дает основание предположить наличие в системе Re—В двух фаз: γ в области 20—35 ат. % В и γ' в области сплавов, содержащих более 40 ат. % бора, причем фаза γ' с увеличением содержания бора также несколько перестраивает решетку и переходит в фазу с немного измененной структурой. Идентифицировать эту фазу пока не удалось. Сплав с 33,3 ат. % бора непосредственно после спекания обнаружил структуру, соответствующую ϵ -фазам Me_2B_5 , с постоянными решетками $a = 2,97$ и $c = 13,8 \text{ \AA}$, которая после длительного вылеживания на воздухе (в продолжение месяца) перешла в структуру γ' -фазы.

Была измерена термоэдс сплавов в паре с медью. Во всех случаях знак термоэдс оказался отрицательным. Величина термоэдс в сплавах с содержанием бора 30-40 ат. % составляет 6—7 $\mu\text{В}/\text{град}$, а сплавов с содержанием бора 60—66 ат. % 3—4 $\mu\text{В}/\text{град}$. Изменение термоэдс может быть связано с переходом от γ - к γ' -фазе, по-видимому более упорядоченной, что согласуется с видом рентгенограмм.

Институт металлокерамики и спечсплавов
Академии наук УССР

Поступило
18 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Неуне, К. Моерс, Zs. Anorg. Chem., 196, 157 (1931). ² Г. В. Самсонов, ДАН, 113, 1299 (1957). ³ Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, Усп. хим., 25, 190 (1956). ⁴ Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, М. М. Борисов, Зав. лаб., 19, 169 (1953). ⁵ В. П. Чалый, Зав. лаб., 22, 1120 (1956). ⁶ L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 69, 542 (1947).

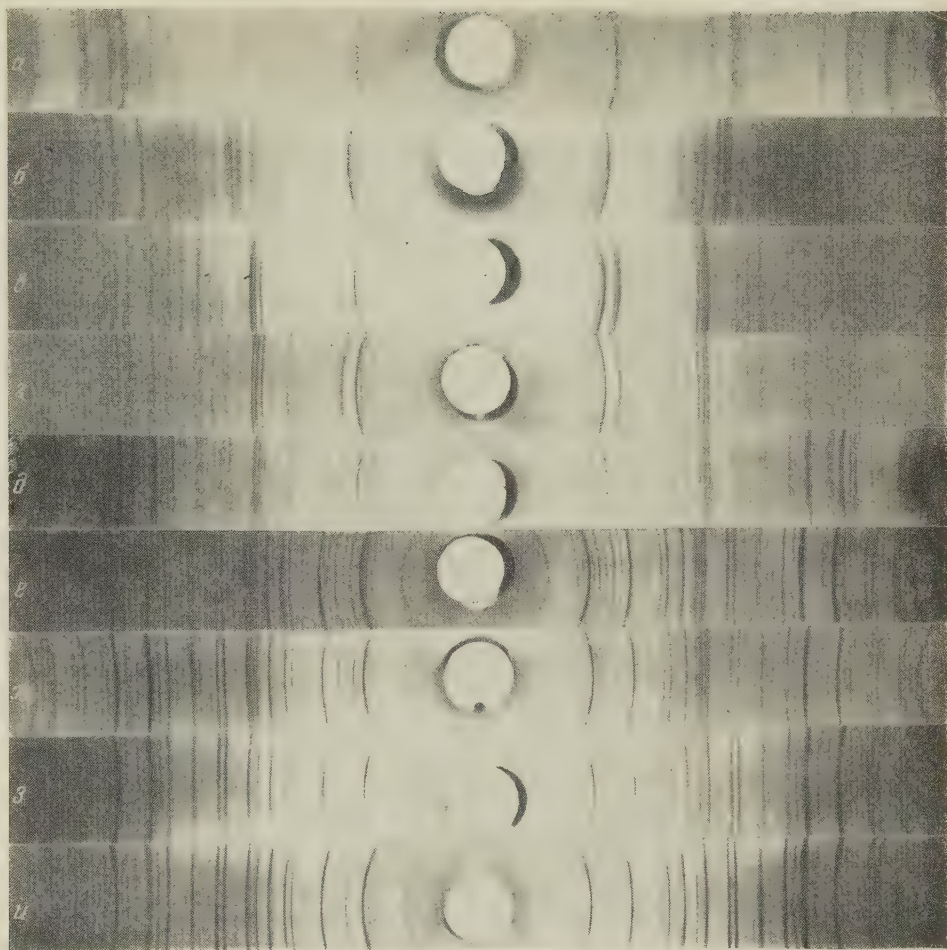
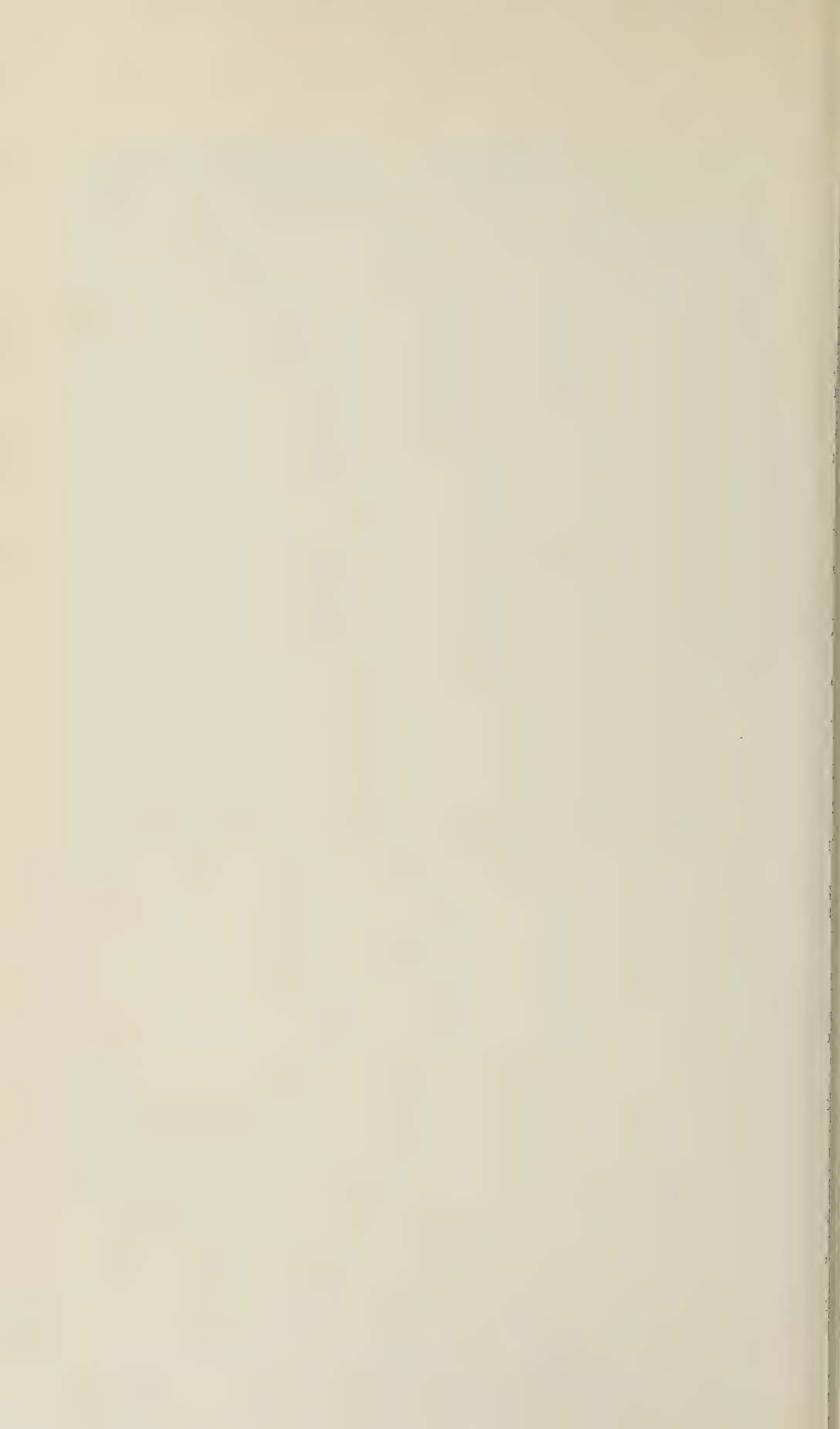


Рис. 1. Рентгенограммы сплавов системы $\text{Re}-\text{B}$. Содержание бора в процентах:
 $a-0$, $б-20$, $в-33,3$, $г-40$, $д-50$, $е-57,1$, $ж-60$, $з-66,6$, $и-71,3$



Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Н. С. НАМЕТКИН и Т. И. ЧЕРНЫШЕВА

О ПРИСОЕДИНЕНИИ ДИАЛКИЛ(ФЕНИЛ)СИЛАНОВ К ЭТИЛЕНОВЫМ УГЛЕВОДОДАМ

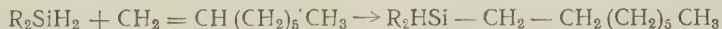
Получение кремнийорганических соединений из непредельных углеводородов впервые было описано в 1947 г. (1, 2). Авторы показали, что трихлорсилан и метилдихлорсилан присоединяются к непредельным углеводородам в присутствии перекисных катализаторов и при ультрафиолетовом облучении. В последующие годы в ряде работ и патентов описывалось взаимодействие различных соединений кремния, содержащих связь Si — H с непредельными углеводородами и другими ненасыщенными соединениями, изучалось также влияние на реакцию ряда катализаторов.

В 1954 г. Вагнер (3) предложил использовать в качестве катализатора реакции гидридсиланов с ненасыщенными соединениями платинированный уголь, который оказался более активным, чем предложенные ранее катализаторы.

В ряде предыдущих сообщений (4-8) нами изучались реакции присоединения различных соединений кремния, содержащих связь Si — H к непредельным соединениям.

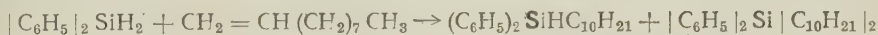
В настоящем исследовании изучались реакции присоединения диэтилсилана, дибутилсилана, метилфенилсилана и дифенилсилана к октену-1, нонену-1 и децену-1. Реакции проводились в запаянных ампулах в присутствии платинированного угля.

Присоединение диэтилсилана и дибутилсилана к октену-1 и нонену-1 при соотношениях 1 : 2 проходило лишь по одной связи Si — H:



где R = C₂H₅; C₄H₉.

В тех же условиях и соотношениях исходных веществ дифенилсилан присоединялся к децену-1, образуя дифенилдецилсилан с выходом 61% и дифенилдидецилсилан с выходом 10%, по схеме:



Дибутилсилан к нонену-1 присоединялся с образованием дибутилнонилсилана (выход 30,4%) и дибутилдинонилсилана (выход 6%) лишь при соотношениях 1 : 4.

Дифенилсилан присоединялся к децену-1 также в присутствии перекиси бензоила, в то время как диэтилсилан к октену-1 в присутствии перекиси бензоила в тех же условиях не присоединялся.

Как видно из табл. 1, диэтилсилан и дибутилсилан присоединяются к олефинам с выходами вдвое ниже, чем дифенилметилсилан и дифенилсилан.

На основании полученных нами экспериментальных данных можно сделать заключение, что связь Si — H в дигидридсиланах, содержащих фенильные радикалы, более активна в реакциях присоединения к олефинам, чем связь Si — H в дигидридсиланах с алкильными радикалами.

Из дибутилнонилсилана и дифенилдецилсилана при взаимодействии с ноненом-1 нами были получены дибутилдинонилсилан и дифенилноилдецилсилан.

Экспериментальная часть

Диалкил(фенил)силаны получались восстановлением диалкил(фенил)дихлорсиланов литийгидридом и по своим свойствам соответствовали литературным данным.

Диэтилсилан	т. кип. 54—56 при 754 мм; d_4^{20} 0,6834; n_D^{20} 1,3923
Дибутилсилан	т. кип. 157—160 при 746 мм; d_4^{20} 0,7431; n_D^{20} 1,4219
Фенилметилсилан	т. кип. 140—143 при 751 мм; n_D^{20} 1,5046
Дифенилсилан	т. кип. 100—101 при 3 мм; d_4^{20} 0,9964; n_D^{20} 1,5756

Опыты по присоединению диалкил(фенил)силанов к олефинам в присутствии платинированного угля проводились в запаянных ампулах, помещенных в печь типа Кариуса при температуре 160—180° в течение 10 часов.

Диэтилоктилсилан. Из 20 г (0,18 моля) октена-1 и 8 г (0,09 моля) диэтилсилана в присутствии 0,1 г платинированного угля получено 3,7 г (выход 20,5%) диэтилоктилсилана т. кип. 107—109/5 мм.

Найдено %: C 72,21; 72,19; H 14,11; 14,13
 $C_{12}H_{28}Si$. Вычислено %: C 72,00; H 14,00

Диэтилнонилсилан. Из 15 г (0,12 моля) нонена-1 и 5 г (0,06 моля) диэтилсилана в присутствии 0,1 г платинированного угля получено 2,7 г (выход 22,3%) диэтилнонилсилана т. кип. 110—112/5 мм.

Найдено %: C 72,44; 72,44; H 14,14; 14,02
 $C_{13}H_{30}Si$. Вычислено %: C 72,34; H 14,10

Дибутилнонилсилан и дибутилдинонилсилан

а) Из 25 г (0,2 моля) нонена-1 и 13 г (0,1 моля) дибутилсилана в присутствии 0,2 г платинированного угля получено 5,7 г (выход 23,4%) дибутилнонилсилана т. кип. 142—144/5 мм.

Найдено %: C 75,55; 75,58; H 14,16; 14,15
 $C_{17}H_{38}Si$. Вычислено %: C 75,44; H 14,11

б) Из 52 г (0,41 моля) нонена-1 и 14 г (0,1 моля) дибутилсилана в присутствии 0,2 г платинированного угля получено 8,2 г (выход 30,4%) дибутилнонилсилана и 2,3 г (выход 6%) дибутилдинонилсилана.

в) Из 4 г (0,03 моля) нонена-1 и 3,5 г (0,013 моля) дибутилнонилсилана в присутствии 0,1 г платинированного угля получено 3,7 г (выход 56,8%) дибутилдинонилсилана. Т. кип. 215—218/5 мм.

Найдено %: C 78,73; 78,71; H 14,09; 14,11
 $C_{26}H_{56}Si$. Вычислено %: C 78,78; H 14,14

Фенилметилоктилсилан. Из 15 г (0,13 моля) октена-1 и 8 г (0,06 моля) фенилметилсилана в присутствии 0,15 г платинированного угля получено 6,1 г (выход 40%) фенилметилоктилсилана. Т. кип. 154—156/5 мм.

Найдено %: C 71,87; 71,91; H 13,98; 14,01
 $C_{15}H_{26}Si$. Вычислено %: C 72,00; H 14,00

Фенилметилнонилсилан. Из 10 г (0,08 моля) нонена-1 и 5 г (0,04 моля) фенилметилсилана в присутствии 0,1 г платинированного угля получено 5,9 г (выход 59,1%) фенилметилнонилсилана. Т. кип. 160—162/5 мм.

Найдено %: C 77,52; 77,50; H 11,32; 11,32
 $C_{16}H_{28}Si$. Вычислено %: C 77,73; H 10,92

Дифенилдецилсилан и дифенилдидецилсилан

а) Из 14 г (0,1 моля) децена-1 и 9 г (0,05 моля) дифенилсилана в присутствии

ствии 0,1 г платинированного угля получено 9,8 г (выход 61,2%) дифенилдецилсилана и 2,3 г (выход 10%) дифенилдидецилсилана.

б) Реакция проводилась в трехгорловой колбе с мешалкой. В реакцию было взято 28 г (0,2 моля) децена-1, 19 г (0,1 моля) дифенилсилана и 1 г перекиси бензоила. Реакционная смесь нагревалась 16 час. при 80°. Получено 13,2 г (выход 41,2%) дифенилдецилсилана.

Дифенилдецилсилан т. кип. 194—196/5 мм

Найдено %: С 81,53; 81,35; Н 9,74; 9,81
C₃₂H₃₂Si. Вычислено %: С 81,48; Н 9,87

Дифенилдидецилсилан т. кип. 259—260/5 мм.

Найдено %: С 82,54; 82,61; Н 10,87; 10,94
C₃₂H₃₂Si. Вычислено %: С 82,76; Н 11,20

Дифенилнонилсилан и дифенилдинонилсилан. Из 12 г (0,09 моля) нонена-1 и 7,4 (0,04 моля) дифенилсилана в присутствии 0,1 г платинированного угля получено 7,5 г (выход 60,6%) дифенилнонилсилана и 1,6 г (выход 9,1%) дифенилдинонилсилана.

Дифенилнонилсилан т. кип. 206—207°/6 мм.

Найдено %: С 81,11; 81,07; Н 9,42; 9,55
C₂₁H₃₀Si. Вычислено %: С 81,29; Н 9,67

Дифенилдинонилсилан т. кип. 256—260°/6 мм.

Найдено %: С 82,17; 82,17; Н 11,01; 11,07
C₃₀H₄₈Si. Вычислено %: С 82,56; Н 11,01

Дифенилнонилдецилсилан. Из 4 г (0,03 моля) нонена-1 и 5 г (0,015 моля) дифенилдецилсилана в присутствии 0,1 г платинированного угля получено 4,4 г (выход 64,7%) дифенилнонилдецилсилана. Т. кип. 255—257/5 мм.

Найдено %: С 82,82; 83,00; Н 10,92; 11,07
C₃₁H₅₀Si. Вычислено %: С 82,66; Н 11,11

Таблица 1

Название вещества	Формула	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		% Выход.
					найд.	выч.	
Диэтилоктилсилан	(C ₂ H ₅) ₂ SiHC ₈ H ₁₇	105—107/5	0,7822	1,4377	67,14	67,58	20,5
Диэтилнонилсилан	(C ₂ H ₅) ₂ SiHC ₉ H ₁₉	110—112/5	0,7894	1,4400	71,62	72,21	22,3
Дибутилнонилсилан	(C ₄ H ₉) ₂ SiHC ₉ H ₁₉	142—144/5	0,8008	1,4463	90,09	90,73	23,4
Фенилметилоктилсилан	C ₆ H ₅ CH ₂ SiHC ₈ H ₁₇	156—158/5	0,8658	1,4892	78,06	77,99	40,1
Фенилметилнонилсилан	C ₆ H ₅ CH ₂ SiHC ₉ H ₁₉	160—162/5	0,8663	1,4898	82,54	82,52	59,0
Дифенилнонилсилан	(C ₆ H ₅) ₂ SiHC ₉ H ₁₉	206—207/5	0,9419	1,5328	101,84	102,21	60,6
Дифенилдецилсилан	(C ₆ H ₅) ₂ SiHC ₁₀ H ₂₁	194—196/3	0,9441	1,5332	106,75	106,92	61,2
Дибутилдинонилсилан	(C ₄ H ₉) ₂ Si(C ₈ H ₁₇) ₂	215—218/5	0,8182	1,4548	131,49	132,14	56,8
Дифенилдинонилсилан	(C ₆ H ₅) ₂ Si(C ₈ H ₁₇) ₂	256—257/6	0,9154	1,5176	144,05	143,62	9,1
Дифенилдецилнонилсилан	(C ₆ H ₅) ₂ SiC ₉ H ₁₉ C ₁₀ H ₂₁	255—257/5	0,9189	1,5181	148,30	148,43	48,5
Дифенилдидецилсилан	(C ₆ H ₅) ₂ Si(C ₁₀ H ₂₁) ₂	261—266/5	0,9193	1,5187	153,38	152,88	10,0

Поступило
25 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 69, 188 (1947). ² L. J. Tyber, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 69, 981 (1947). ³ G. H. Wagner, US pat. 2 632 013; Chem. Abstr., 48, 2760 (1954); US pat. 2 637 738; Chem. Abstr., 48, 8254 (1954). ⁴ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, О. П. Соловова, ДАН, 86, 965 (1952). ⁵ Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, О. П. Соловова, ДАН, 93, 285 (1953). ⁶ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, С. Г. Дургарьян, ДАН, 110, 97 (1956). ⁷ Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Т. И. Чернышева, ДАН, 111, 1260 (1956). ⁸ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, ДАН, 115, 326 (1957).

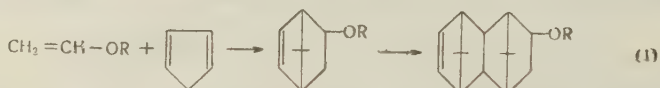
М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА и Т. М. УШАКОВА

ВИНИЛОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ

О ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ ТИОВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ И ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 25 VII 1957)

Ранее ⁽¹⁾ было показано, что простые виниловые эфиры формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$, где R—алкильный, арильный или насыщенный гидроароматический радикал, способны участвовать в диеновом синтезе с цикlopентадиеном и гексахлорциклопентадиеном в качестве филодиеновой компоненты:

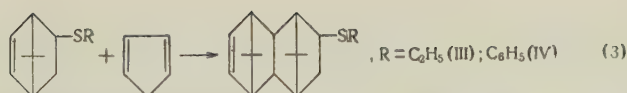


Известные до этого факты касались отдельных представителей простых виниловых эфиров, а исследования носили эпизодический характер. Так, Платэ и Меерович ⁽²⁾ получили аддукт цикlopентадиена и винилбутилового эфира. Абрамов с сотр. ⁽³⁾ показали возможность диенового синтеза на основе винилбутилового и винилфенилового эфиров и циклонов.

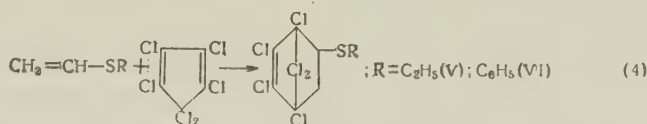
В продолжение систематического изучения реакции диенового синтеза с участием винильных соединений, мы исследовали возможность участия в ней тиовиниловых эфиров. Эти соединения, отдельные представители которых были получены ранее ^(4,5), стали доступными благодаря разработанному одним из нас и Прилежаевой ⁽⁶⁾ способу их получения. Целью настоящего исследования явилось изучение условий реакции диенового синтеза винилэтилсульфида и винилфенилсульфида с цикlopентадиеном и гексахлорциклопентадиеном.

Вопрос об участии в диеновом синтезе тиовиниловых эфиров освещен в литературе лишь на одном примере *n*-толилтиовинилового эфира ⁽⁷⁾. При конденсации этого соединения с цикlopентадиеном Альдер выделил один аддукт, содержащий в молекуле одну молекулу диена. Ранее мы отмечали ⁽⁸⁾, что виниларилловые эфиры проявляют большую склонность к реакции по радикальному механизму, чем винилалкиловые, а наблюдения над поведением тех и других в диеновом синтезе обнаружили, что и в эту реакцию более легко вступают виниларилловые эфиры ⁽¹⁾. Что касается винилсульфидов, то у них тоже отмечена ⁽⁶⁾ большая склонность к свободно-радикальным превращениям по сравнению с их кислородными аналогами. На основании замеченного сходства в поведении этих соединений, можно было ожидать большей легкости протекания реакций диенового синтеза с тиовиниловыми эфирами, чем с винилалкиловыми, что и подтвердилось экспериментально. Диеновый синтез цикlopентадиена и гексахлорциклопентадиена с тиовиниловыми эфирами протекает при более низких температурах, чем с винилалкиловыми эфирами, а при одинаковых отношениях исходных компонентов выходы производных тиовиниловых эфиров выше. Синтез сопровождается образованием тиоэфиров бициклогептена и соответствующих производных октагидронафталина.

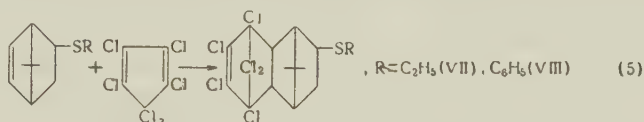




С гексахлорциклопентадиеном тиовиниловые эфиры образуют тиоэтил- и тиофенилгексахлорбициклопептены:



Ступенчатость реакции явствует также из того, что выделенные тиоэфиры бициклопептена (I и II) конденсируются с гексахлорциклопентадиеном, образуя тиоэфиры дигидральдрина (VII и VIII):



Таким образом, найдены условия диенового синтеза на основе винил-этил- и винилфенилсульфидов с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном. Выделены соответствующие тиоэтил- и тиофенилбициклопептены, гексахлорбициклопептены, производные октагидронафталина и тиоэфиры дигидральдрина. Констатирована также некоторая общность в поведении виниларилловых эфиров и тиовиниловых эфиров в реакциях диенового синтеза с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном.

Реакция винилэтилсульфида с циклопентадиеном*. 6,6 г (0,05 моля) дициклопентадиена и 9,7 (0,11 моля) винилэтилсульфида нагревались в автоклаве (на 150 мл) до 160° в течение 14 час. После охлаждения и отгонки избытка винилэтилсульфида фракционированием выделены два продукта:

1) 2-тиоэтилбицикло-(2,2,1)гептен-5 (I) 4,5 г (42,7% теории), т. кип. 53,5—54°/2 мм; n_D^{20} 1,5160; d_4^{20} 0,9957; MR_D 46,81; $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}$ F; вычислено MR_D 46,87.

Найдено %: C 70,13; 70,00; H 9,11; 9,16; S 19,85; 20,06
 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}$. Вычислено %: C 69,88; H 9,19; S 20,75

2) 1,4,5,8-диэндометилен-2-тиоэтил-(1,2,3,4,4а,5,8,8а)-октагидронафталин (III) 5,1 г (23,3% теории). Т. кип. 122—123°/2 мм; n_D^{20} 1,5464; d_4^{20} 1,0652; MR_D 65,55; $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}$ F; вычислено MR_D 65,55.

Найдено %: C 76,17; 76,11; H 9,28; 9,32; S 14,34; 14,51
 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}$. Вычислено %: C 76,28; H 9,15; S 14,55

Реакция винилэтилсульфида с гексахлорциклопентадиеном. Смесь 2,25 г (0,025 моля) винилэтилсульфида и 6,75 г (0,025 моля) гексахлорциклопентадиена нагревалась в колбе с обратным холодильником на сплаве Вуда до 100—105° в течение 3,5 час. Фракционированием смеси было выделено 5,9 г (83% теории, на вошедший в реакцию диен) 2-тиоэтил-1,4,5,6,7,7а-гексахлорбицикло-(2,2,1)гептена-5 (V) в виде вязкой жидкости светло-желтого цвета. Т. кип. 127—128°/2 мм; n_D^{20} 1,5668; d_4^{20} 1,5482; MR_D 76,15; $\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_6\text{SF}$; вычислено MR_D 76,07.

Найдено %: C 30,37; 30,48; H 2,35; 2,29 S+Cl 68,34; 67,90
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_6\text{S}$. Вычислено %: C 29,94; H 2,23; S+Cl 67,80

* Для удобства в реакцию брался дициклопентадиен, деполимеризующийся в условиях реакции до мономеров. При мономерном циклопентадиене реакцию с тиовиниловыми эфирами можно вести при более низкой температуре.

Реакция 2-тиоэтилбициклогептена-5 (I) с гексахлорциклопентадиеном. Смесь 3,75 г (0,025 моля) аддукта (I) с 6,75 г (0,025 моля) гексахлорциклопентадиена нагревалась до 120—130°, как описано выше, в течение 4 час. Фракционированием смеси выделен 1,4,5,8-диэндометилен-2-тиоэтил-5,6,7,8,9,9а-гексахлор-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин (VII) в количестве 7 г (89,0% теории, на вошедший в реакцию (I)). Т. кип. 192—193°/2 мм.

Найдено %: С 39,57; 39,64; Н 3,50; 3,57; S+Cl 56,50; 56,45
C₁₄H₁₄Cl₆S. Вычислено %: С 39,34; Н 3,31; S+Cl 57,33

Реакция винилфенилсульфида с циклопентадиеном. 13 г (около 0,1 моля) винилфенилсульфида и 6,6 г (0,05 моля) дициклопентадиена нагревались в автоклаве до 160—170° в течение 13 час. Фракционированием выделен 2-тиофенилбицикло(2,2,1)гептен-5 (II) 8,5 г (42,0% теории), бесцветный, со слабым запахом продукт. Т. кип. 107—108°/1 мм; n_D^{20} 1,5925; d_4^{20} 1,0982; MR_D 62,38; C₁₃H₁₄S₄F; вычислено MR_D 61,74.

Найдено %: С 76,97; 77,03; Н 7,11; 7,00; S 15,53; 15,89
C₁₃H₁₄S. Вычислено %: С 77,20; Н 6,98; S 15,82

Выделен также смолообразный продукт слабо-желтого цвета оказавшийся 1,4,5,8-диэндометилен-2-тиофенил-(1,2,3,4,4а,5,8,8а)-октагидронафталином (IV). Т. кип. 200—201°/4 мм. Т. пл. 67—68°.

Найдено %: С 80,18; 80,42; Н 7,50; 7,76; S 11,84; 11,92
C₁₅H₂₀S. Вычислено %: С 80,56; Н 7,51; S 11,93

Выход 6,9 г 126,2 теории.

Реакция винилфенилсульфида с гексахлорциклопентадиеном. Смесь 5,4 г (0,02 моля) гексахлорциклопентадиена и 2,8 г (0,02 моля) винилфенилсульфида нагревалась в колбе до 110—120° в течение 3 час. При вакуумной разгонке было выделено 0,5 г непрореагировавшего диена и 5,9 г желтого маслообразного, быстrokристаллизующегося 2-тиофенил-1,4,5,6,7,7а-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептена-5 (VI). Т. кип. 190—191°/2 мм. Т. пл. 41—42°.

Найдено %: С 38,31; 38,22; Н 1,95; 2,03; S+Cl 60,02; 60,42
C₁₈H₈Cl₆S. Вычислено %: С 38,17; Н 1,97; S+Cl 59,86

Выход 71,5% теории.

Реакция 2-тиофенилбицикло-(2,2,1)гептена-5 (II) с гексахлорциклопентадиеном. Смесь 1 г (0,005 моля) бициклогептена (II) и 1,4 (0,005 моля) гексахлорциклопентадиена нагревали до 120—130° в течение 4 час. Было выделено 0,5 г исходных продуктов и 0,9 г аддукта, представлявшего собой стеклообразную массу желтоватого цвета. Выделенный 1,4,5,8-диэндометилен-2-тиофенил-5,6,7,8,9,9-гексахлор-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталин (VII) имел т. кип. 257—258°/3 мм.

Найдено %: С 45,76; 45,97; Н 2,69; 2,78
C₁₈H₁₄Cl₆S. Вычислено %: С 45,64; Н 2,96.

Выход 36,0% теории.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1245. ² А. Ф. Платэ, Т. А. Меерович, Изв. АН СССР ОХН, 1947, 219. ³ В. С. Абрамов и сотр., ЖОХ, 24, 1198 (1954). ⁴ W. R. R. Acetylene Chemistry, 1949, p. 59. ⁵ А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 280. ⁶ М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 527. ⁷ K. Alder, H. F. Rieckert, E. Windmuth, Ber., 71, 2451 (1938). ⁸ М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 919.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. В. КРЫЛОВ и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

О КАТАЛИЗЕ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ В ОБЛАСТИ
СОБСТВЕННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

До сих пор в работах, посвященных электронному механизму катализа на полупроводниках, катализатор считался примесным полупроводником, в котором носители тока, участвующие в катализе (электроны и электронные дырки), образовывались с прямым участием примесных уровней (¹⁻⁴). В действительности, многие окислительно-восстановительные каталитические реакции протекают при температурах, когда катализатор-полупроводник находится в области собственной проводимости. Так, например, окись хрома Cr_2O_3 употребляется в качестве технического дегидрирующего контакта при $500-600^\circ$ (⁵), т. е. в области собственной проводимости (⁶). Весьма вероятно преобладание собственной проводимости у Si_2O , которая применяется в качестве катализатора окисления пропилена в акролеин при температуре около 300° . Элементарный германий, являющийся по данным авторов и В. М. Фролова (⁷), катализатором дегидрирования при $200-300^\circ$, работает также в области собственной проводимости. Преобладание собственной проводимости очевидно во всех случаях высокотемпературного катализа, в частности при глубоком окислении углеводородов, конверсии метана и др.

При тождестве механизма первичного акта взаимодействия полупроводникового катализатора с субстратом катализ в области собственной проводимости должен во многих отношениях отличаться от катализа в области примесной проводимости, и ряд положений, справедливых для последнего, должен утрачивать свое значение. Для катализа в области собственной проводимости должна быть характерна:

1) слабая зависимость каталитической активности от «структурно-чувствительных» свойств: количества и характера введенной примеси и предыстории образца;

2) связь каталитических свойств с его субстанциональными, в отличие от примесных, свойствами, в первую очередь с энергетическими уровнями валентных электронов атома и размерами ионов, а через них с положением элементов, образующих катализатор, в периодической системе Менделеева;

3) вытекающая отсюда связь каталитических свойств с шириной запрещенной зоны полупроводника U и вхождение в уравнение скорости каталитической реакции в качестве существенного множителя $\exp(-U/2 kT)$;

4) большие значения предэкспоненциального множителя;

5) сглаживание различий между n - и p -полупроводниками, делающее маловероятным наличие в этой области специфики в их каталитическом действии. Отметим, что по существующим представлениям (^{8, 9}), полупроводниками с минимальной величиной U и максимальной собственной проводимостью при низких температурах должны быть полупроводники с ковалентной связью, в частности, атомные полупроводники: Ge, Si и др. В бинарных соединениях ширина запрещенной зоны тем уже, чем меньше разность электроотрацательностей элементов, входящих в бинарное твердое

тело. Существует также эмпирическая зависимость $U \cdot \epsilon^2 \text{ const}$ между шириной запрещенной зоны и диэлектрической проницаемостью ϵ , которая, как известно ⁽¹⁰⁾, также относится к субстанциональным характеристикам полупроводника.

Исследование, проведенное авторами, совместно с Е. А. Фокиной ⁽¹¹⁻¹³⁾, по каталитическому разложению изопропилового спирта на бинарных соединениях: ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe — позволяет проследить за характером изменения каталитических свойств с изменением физических характеристик в этой группе родственных соединений. В табл. 1, наряду с нашими каталитическими данными, приведены электронные характеристики этих соединений, взятые из литературы ⁽¹⁴⁻¹⁶⁾.

Таблица 1
Изменения свойств в ряду ZnO — ZnTe

	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Энергия активации дегидрирования, ккал/моль	25—46	18—41	15—22	—
Энергия активации дегидратации, ккал/моль	14—16	23—24	—	—
Интервал температур, в котором изучалось разложение спирта, °C	120—125	100—170	20—140	20—100
Разность электроотрицательностей $\Delta\chi$	2,1	1,1	1,0	0,7
Ширина запрещенной зоны U , э-в	3,2	3,7	2,6	0,6
Диэлектрическая проницаемость ϵ	8,22	9,7	—	18,6
Расст. Me — X, Å	1,968	2,34 (ворцит) 2,36 (сфалерит)	2,45	2,63

ней мере в 600 раз больше, чем на ZnSe. Степень дегидратации для всех катализаторов была низкой, причем процент дегидратации снижался при переходе от ZnO к ZnTe.

Рассматривая изменения других свойств в ряду ZnO → ZnTe можно видеть, что одновременно с ростом каталитической активности растет диэлектрическая проницаемость ϵ , уменьшается разность электроотрицательностей $\Delta\chi$, вычисленная по Паулингу ⁽¹⁷⁾, и ширина запрещенной зоны U . Исключение составляет ZnO с $U=3,2$ э-в, меньшей, чем у ZnS, что может быть связано с его кристаллизацией в решетке вюрцита, вместо решетки цинковой обманки, в которой кристаллизуются остальные три соединения*. Катализ протекает в температурной области, когда по крайней мере три из изученных бинарных соединений: ZnS, ZnSe и ZnTe — находятся в области собственной проводимости**.

Одновременно с ростом дегидрирующей активности растет параметр решетки соединения ZnS, однако это изменение противоположно по направлению тому изменению, которое А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, А. А. Дулов и Н. А. Прибыткова ⁽¹⁸⁾ постулировали для реакции дегидрирования спиртов из теории мультиплетов.

Таким образом, для исследованных бинарных соединений наблюдается простая корреляция между шириной запрещенной зоны и каталитической

* Строго говоря, соображения о закономерном изменении полупроводниковых свойств при замене одного из элементов в соединении применимы лишь к веществам с одинаковой структурной решеткой.

** По данным ⁽¹⁹⁾ с увеличением дисперсности ZnO в области 0—200° также приближается к собственно проводящей.

активностью. Желательно проведение таких сопоставлений и для других групп соединений.

В заключение отметим, что зависимость каталитической активности полупроводников от положения элементов, их образующих, в периодической системе Менделеева нельзя считать полностью исключенной и для области примесной проводимости. Для элементарных полупроводников с гомеопольярной связью глубина примесного уровня $\Delta E_{\text{пр}}$ определяется формулой ⁽¹⁰⁾;

$$\Delta E_{\text{пр}} = \frac{13,53}{\varepsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m} - \alpha V \bar{N},$$

где m^* — эффективная масса электрона, N — концентрация примесей, α — константа, т. е. при небольших N направление изменения каталитических свойств в ряду соединений с разной ε должно быть таким же, как и для случая собственной проводимости. Однако для распространенных гомеопольярных полупроводников величины $\Delta E_{\text{пр}}$ оказываются очень малыми, а для полупроводников с частично ионным характером связи применимость этой формулы не совсем ясна.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
9 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, Ф. Ф. Волькенштейн, Сборн. Катализ, Тр. Киевского совещ. по катализу в 1948 г., Киев, 1950, стр. 9.
- ² С. З. Рогинский, Хим. наука и промышл., **2**, 138 (1957).
- ³ Ф. Ф. Волькенштейн, Усп. физ. наук, **60**, 249 (1956).
- ⁴ Н. J. Engell, K. Hauffe, Zs. Elektrochem., **57**, 762 (1953).
- ⁵ М. А. Далин, А. З. Шихмамедбекова, Тр. Инст. химии АН АзербССР, **15**, 84 (1956).
- ⁶ Г. Буш, Усп. физ. наук, **47**, 258 (1952).
- ⁷ О. В. Крылов, С. З. Рогинский, В. М. Фролов, ДАН, **111**, 623 (1956).
- ⁸ H. Welker, Zs. Naturforsch., **7a**, 744 (1952).
- ⁹ E. Mooser, W. B. Pearson, Phys. Rev., **101**, 1608 (1956).
- ¹⁰ А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, Изд. АН СССР, 1954.
- ¹¹ О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 422 (1957).
- ¹² О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, в печати.
- ¹³ О. В. Крылов, М. Я. Кушнерев, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН (в печати).
- ¹⁴ С. С. Шалыт, Электропроводность полупроводников, Л., 1956.
- ¹⁵ W. W. Piper, F. F. Williams, Phys. Rev., **84**, 659 (1952).
- ¹⁶ З. И. Кирьяшкина, Ф. М. Попов, Д. И. Биленко, В. М. Кирьяшкин, ЖТФ, **27**, 85 (1957).
- ¹⁷ Л. Паулинг, Природа химической связи, М., 1947, стр. 71.
- ¹⁸ А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, А. А. Дулов, Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 596.
- ¹⁹ W. Ruppel, H. J. Gerritsen, A. Rose, Helv. phys. Acta, **30**, 495.

С. М. САМОЙЛОВ, А. А. СЛИНКИН и А. М. РУБИНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗО-УГОЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 VII 1957)

Железо-угольный катализатор, состоящий из активированного угля или генераторной пыли, пропитанных последовательно растворами FeSO_4 и NaOH *, применяется для деструктивной гидрогенизации ароматических углеводородов, смолы и нефтяных остатков (¹⁻¹⁰). До сих пор фазовый состав и адсорбционные свойства этого катализатора не исследованы. В настоящей работе были получены данные, характеризующие два неработавших образца железно-угольного катализатора, приготовленных, как в работе (⁵) образец 1 — с 5,6% Fe на активированном угле; образец 2 — с 10,5% Fe на генераторной пыли **. Их активность была оценена по реакции автокаталитического гидрирования 20 г фенола в присутствии 2,5 г катализатора в течение 3 час. при 480° и начальном давлении H_2 114 атм., как описано в работе (¹²). Кроме того, рентгеноструктурным и магнитным методами был исследован также образец 1 после адсорбции на нем H_2 . Результаты опытов приведены на рис. 1—3 и в табл. 1.

Таблица 1

Удельная поверхность S , объем пор U , активность в реакции гидрирования фенола под давлением и магнитная восприимчивость χ при 20° железно-угольных катализаторов

Катализатор	$S, \text{ м}^2/\text{г}$		$V, \text{ см}^3/\text{г}$ по адсорбции N_2	Степень пре- вращения фенола, %	Расход H_2 моль/моль	$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$ на 1 г Fe
	по адсорбции толуола	по адсорбции N_2					
Образец № 1	440	622	0,334	85	2,7	330	5900
Образец № 2	185			75	2,7	57	540
Восстановленный образец № 1						1600	29000

Фазовый рентгено-структурный анализ проводился в стандартных порошковых камерах с Cu K -излучением (фильтр Ni) и $\text{Co K}\alpha$ -излучением (фильтр Fe). По дифракционной картине исследованные образцы почти не различались между собой. Найденные межплоскостные расстояния были близки к межплоскостным расстояниям в следующих индивидуальных соединениях: Na_2SO_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (^{13,14}).

* В литературе этот катализатор часто обозначается № 10927.

** Содержание Fe определялось по Гиллебранду (¹¹).

Установить, какие из окислов Fe действительно присутствовали в исследованных образцах, оказалось невозможным, так как вследствие их высокой дисперсности дифракционные картины были неполными и не содержали достаточного для точной идентификации числа линий, причем каждая из имевшихся на рентгенограммах линий окислов и гидроокиси Fe могла быть с одинаковым основанием отнесена к двум или нескольким из упомянутых соединений Fe. Наряду с окислами Fe (и возможно $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) рентгеноструктурным методом установлено присутствие кристаллического Na_2SO_4 .

Этот вывод хорошо согласуется с результатами измерения магнитной восприимчивости χ (табл. 1), которые проводились, как описано в работе (15).

Данные табл. 1 следует сопоставить с табличными данными по магнитной восприимчивости χ тех соединений Fe, присутствие которых в виде отдельной фазы было возможно по данным рентгеноструктурного анализа, а именно: а) ферромагнитных $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 , для которых при напряженности поля $H = 2000 \text{ э.г.} \cdot 10^6 = 47\,500$, а при пересчете на 1 г Fe, соответственно, 68 000 и 67 500 и б) парамагнитных $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с $\chi \cdot 10^6 = 20$,

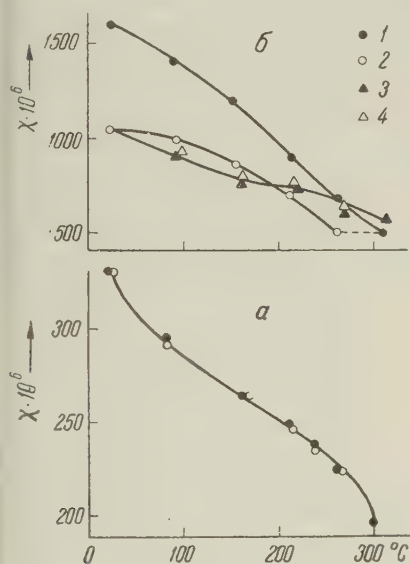


Рис. 1. Термомангнитные кривые железистоугольного катализатора: а — образец 1; б — восстановленный образец 1. 1 — нагревание, 2 — охлаждение, 3 — второе нагревание, 4 — второе охлаждение

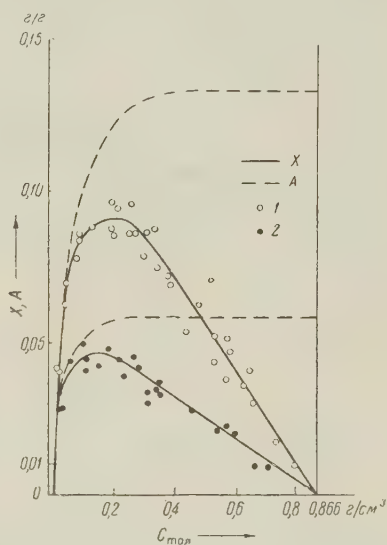


Рис. 2. Изотермы адсорбции толуола из его раствора в изоктане на железистоугольных катализаторах при комнатной температуре. 1 — на образце 1, 2 — на образце 2

также FeO и $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (для которых в литературе не приведены точные значения χ). Измерения показали, что значения χ образцов 1 и 2, рассчитанные на 1 г Fe, лежат между соответствующими значениями для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 и для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeO, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из того факта, что термомангнитная кривая образца 1 была полностью обратима, следует, что металлическое железо в нем отсутствовало, так как при нагревании оно должно было на воздухе окислиться, и в результате изменилась бы χ образца.

1. Сказанное подтверждается уменьшением в 1,5 раза χ восстановленного образца 1 при его окислении на воздухе (см. рис. 1).

Таким образом, результаты проведенных нами определений фазового состава и магнитных свойств опровергают сделанные в работах (1,5) ука-

зания, что железо входит в состав неработавшего железоугольного катализатора в виде только одного соединения: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$. В неработавшем катализаторе содержится смесь пара- и ферромагнитных окислов железа и, возможно, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Естественно, что в условиях гидрогенизации (480° , $300\text{--}700$ атм. H_2) в отсутствие сернистых соединений окислы Fe должны восстановиться до металла; в присутствии в сырье сернистых соединений должно иметь место осернение Fe.

Изотермы адсорбции толуола из его раствора в изооктане (X) и содержания толуола в адсорбционном объеме катализаторов (A) (рис. 2) измерялись при комнатной температуре, как описано в работе (16). Удельная поверхность S была вычислена (табл. 1) исходя из молекулярной площадки толуола 50 \AA^2 . Изотерма адсорбции паров N_2 при температуре жидкого N была измерена на образце 1, как описано в работе (17), и показана на рис. 3 вместе с распределением объема пор этого образца по эффективным радиусам. Сопоставление адсорбционных свойств катализаторов с результатами гидрирования фенола показывает, что по степени превращения более активным был образец 1, S которого, определенная по адсорбции толуола (размеры молекулы которого близки к размеру молекулы фенола) в 2,4 раза больше, чем S образца 2. Поскольку в работе (2) было показано, что активность железо-угольного катализатора возрастает с увеличением содержания Fe только до 4—5%, после чего дальнейшее увеличение содержания

Fe на активность не влияет, различия в активности образцов 1 и 2 не зависели от различного содержания в них Fe.

Избирательность действия образцов 1 и 2 была одинаковой, как это видно по расходу H_2 . Отметим, что он значительно (в 2,7 раза) превышает расход H_2 , потребный для восстановления фенола в бензол, что указывает на образование в присутствии железо-угольного катализатора не только ароматических, но и более богатых водородом углеводородов. Эти результаты представляют интерес в связи с противоречивыми литературными данными (7, 18) по избирательности действия железо-угольного катализатора в реакции гидрирования

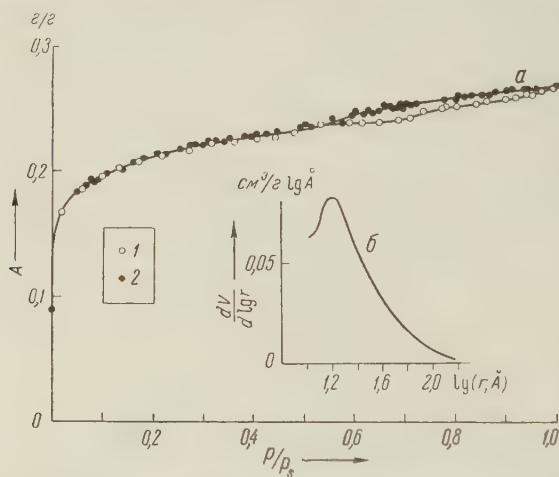


Рис. 3. Изотерма адсорбции (а) паров N_2 при -196° на железо-угольном катализаторе (образец 1) (1 — адсорбция, 2 — десорбция) и рассчитанное по ней распределение объема пор (б) образца 1 по эффективным радиусам

фенола. Можно отметить также, что в настоящей работе, подтверждающие и дополняющие результаты работы (18) (в которой S катализаторов не определялась) о влиянии величины удельной поверхности носителя на активность обсуждаемого катализатора, S образца 1, определенная по адсорбции толуола, меньше, чем по адсорбции N_2 , так как в этом катализаторе большой объем занимают ультратонкие поры (см. рис. 3).

Адсорбция H_2 была проведена в виде серии последовательных опытов на одной и той же навеске образца 1 при 400° и постоянном давлении H_2 740 мм рт. ст. вплоть до полного насыщения на установке, аналогичной описанной в работе (18). Перед каждым опытом катализатор откачивался при 400° в высоком вакууме. В первом опыте катализатор поглотил $15,9 \text{ см}^3$ (нтд) H_2 , в последующих, которые хорошо воспроизводились, $4,8 \text{ см}^3/\text{г}$ (нтд).

Приняв ω_0 атома Н при 400° равной $6,1 \text{ \AA}^2$ (¹⁹), находим, что площадь поверхности катализатора 1, активная к обратимой хемосорбции H_2 при 400° , равна $16 \text{ м}^2/\text{г}$, что составляет около 3% S этого образца, определенной по низкотемпературной адсорбции паров N_2 .

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Б. Рапопорт, Искусственное жидкое топливо, М., 1955. ² J. Zogala, Freiberg. Forsch., A, 36, 31 (1955). ³ W. Krönig, Katalytische Druckhydrierung, Berlin, 1950. ⁴ С. В. Татарский, К. К. Папок, Е. Г. Семенидо, Нефт. хоз., 24, 2, 52 (1946). ⁵ А. Я. Вавул, Е. И. Сильченко, Тр. ВНИГИ, в. 3, 159 (1951). ⁶ А. В. Лозовой, С. А. Сенявин, А. Б. Воль-Эпштейн, ЖПХ, 28, 175 (1955). ⁷ Б. К. Климов, И. Ф. Богданов, Тр. ИГИ, 3, 140 (1954); 3, 151 (1954). ⁸ В. И. Каржев, Д. И. Орочко, Тр. ВНИГИ, в. 3, 71 (1951). ⁹ В. И. Каржев, Д. И. Орочко, Б. Я. Рабинович, Тр. ВНИГИ, в. 6, 55 (1954). ¹⁰ И. В. Калечиц, Ф. Г. Салимгареева, Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, в. 3, 79, (1955); в. 4, 5 (1956); в. 4, 12 (1956). ¹¹ В. Ф. Гиллебранд и др., Практическое руководство по неорганическому анализу, М., 1957. ¹² С. М. Самойлов, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, (в печати). ¹³ А. И. Китайгородский, Рентгено-структурный анализ мелко-кристаллических и аморфных тел. М.—Л., 1952. ¹⁴ В. Б. Алесковский, Тр. Ленингр. технол. инст. им. Ленсовета, в. 35, 138 (1956). ¹⁵ А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1958 (в печати). ¹⁶ С. М. Самойлов, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1958 (в печати). ¹⁷ С. М. Самойлов, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1158. ¹⁸ H. S. Taylor, C. O. Strother, J. Am. Chem. Soc., 56, 586 (1934). ¹⁹ О. Бик, Advances in Catalysis, 2, 1950, p. 151—195 (цит. по Катализ, вопросы теории и методы исследования, ИЛ, 1955).

Академик А. Н. ФРУМКИН и Г. А. ТЕДОРАДЗЕ

КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ХЛОРА

Нами была исследована кинетика процесса электровосстановления хлора на вращающемся платиновом дисковом электроде. Электрод представлял собой платиновую проволоку, закрепленную в латунный стержень и запаянную в стекло; после стачивания торца полученного таким образом цилиндра обнажалась поверхность проволоки дискообразной формы. Поверхность электрода составляла $0,78 \text{ мм}^2$. Хлор получался электролизом 15% HCl и промывался пропусканием через исследуемый раствор; анодом в электролизере служила платино-родиевая проволочка. Исследуемый электрод перед работой активировался многократной сменой потенциала от $+1,8$ до $-0,1$ в по н. в. э. в растворе $0,05 \text{ N HCl}$. Перед снятием каждой

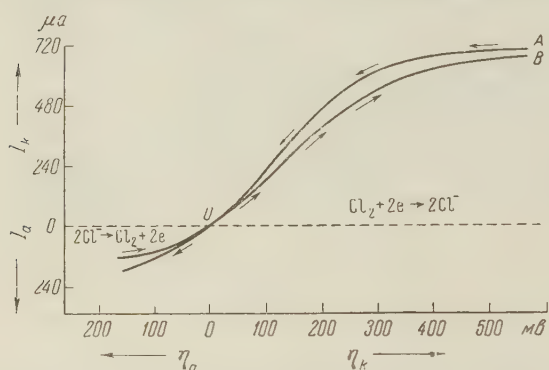


Рис. 1. Поларизационные кривые ионизации и выделения хлора из раствора $0,023 \text{ N HCl} + 0,6 \text{ N HClO}_4$. $m = 1500$ об/мин. $P_{\text{Cl}_2} = 1$ атм. η_k — перенапряжение катодного процесса ионизации хлора, η_a — перенапряжение анодного процесса разряда ионов Cl^- .

новому электроду в том же растворе, использовавшемся в качестве равновесного хлорного при атмосферном давлении хлора.

Было найдено, что при не очень высоких перенапряжениях сила тока ионизации хлора зависит от того, изменяется ли напряжение от более анодных потенциалов к более катодным или в обратном направлении. При этом, если идти от более анодных потенциалов к более катодным, кривая проходит ниже, чем кривая снятая при обратном ходе, но при достаточно высоком перенапряжении обе эти кривые сливаются (рис. 1). Очевидно, что при достаточно высоком катодном перенапряжении реакция и в случае менее активного электрода настолько ускоряется, что лимитирующим фактором становится диффузия хлора к поверхности электрода. Кроме того, при достижении достаточно высокого катодного перенапряжения с поверхности электрода снимается адсорбированный кислород, который является причиной снижения активности платины, что облегчает достижение предельной величины диффузионного тока.

Величина предела тока реакции ионизации хлора, достижимого при больших η_k , в согласии с уравнением В. Г. Левича ⁽¹⁾ пропорциональна

\sqrt{m} , где m — число оборотов в секунду. Однако при не слишком высоких перенапряжениях, например, при $\eta_h = 40$ мВ, точки, выражающие значение плотности тока i , уже не ложатся на прямую, проходящую через начало координат (рис. 2). В этих условиях, как было показано в (2), экстраполируя зависимость $1/i$ от $1/\sqrt{m}$ на бесконечное значение m , можно найти величину кинетического тока i_∞ , выражающую скорость реакции при неизменной прохождении тока концентрации реагирующего вещества (отрезок AC на рис. 2). Как было показано в той же работе, по величине отношения AB/BC имеется возможность сделать заключение о порядке электродной реакции; здесь $BC = i_{m_0}$ — значение тока при $m = m_0$, т. е. при значении m , при котором предельный ток диффузии i_d делается равным i_∞ . Величина i_d при любом m может быть найдена проведением касательной к кривой i, \sqrt{m} в начале координат.

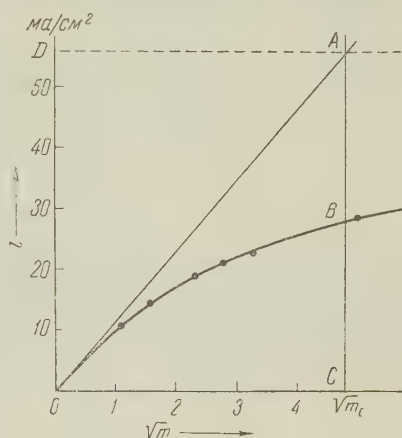


Рис. 2. Зависимость плотности тока ионизации хлора от \sqrt{m} при $\eta_h = 40$ мВ. Состав раствора: 0,1 N HCl + 1,9 N H₂SO₄

Из соотношения $\frac{AB}{BC} = \frac{i_\infty - i_{m_0}}{i_{m_0}}$, обозначая AB/BC через x , вытекает:

$$x = \frac{C^p - C_s^p}{C_s^p}, \quad (1)$$

где p — порядок реакции, C — концентрация в глубине раствора, C_s — концентрация у поверхности электрода при прохождении тока при $m = m_0$.

Из (1) следует:

$$p = \frac{\lg(x+1)}{\lg \frac{C}{C_s}}. \quad (2)$$

Согласно уравнениям диффузионной кинетики,

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_s} &= \frac{i_d}{i_d - i_{m_0}} = \frac{i_\infty}{i_\infty - i_{m_0}} = \\ &= \frac{AC}{AB} = 1 + \frac{1}{x}. \end{aligned} \quad (3)$$

Из (2) и (3) следует:

$$p = \frac{\lg(x+1)}{\lg(x+1) - \lg x}. \quad (4)$$

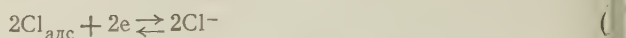
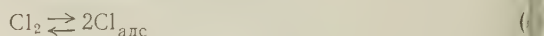
Рис. 3. Зависимость логарифма силы тока ионизации хлора от перенапряжения η_h при разных значениях φ_r . — $\varphi_r = 1,073$; 2 — $\varphi_r = 1,087$ в; — $\varphi_r = 1,102$ в; 4 — $\varphi_r = 1,115$ в; — $\varphi_r = 1,141$ в (потенциалы по н. к. э. без введения поправки на диффузионный потенциал). Фон 2,2 N HClO₄

электрода значение C было бы мало по сравнению с исходным. Эти предположения могут быть реализованы только если η_h не слишком мало. Как видно из рис. 2, для случая реакции ионизации хлора отношение

$x = AB/BC$ близко к единице, следовательно, согласно уравнению (4), реакция ионизации хлора является реакцией первого порядка по хлору.

Первый порядок реакции по хлору был также подтвержден определением зависимости катодного тока i_∞ от концентрации хлора при постоянном потенциале.

Электродный процесс ионизации хлора может быть разложен на последовательные стадии, например, следующим образом:



Если первая стадия является медленной, а вторая обратимой, то для процесса ионизации хлора в предположении однородности и малого заполнения поверхности электрода хлором должно быть применимо уравнение, аналогичное уравнению, выведенному при подобных допущениях для процесса ионизации водорода:

$$\eta_k = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right). \quad (3)$$

Из (5) вытекает, что величина i не может превысить значения тока обмена на стадии (а) i_0 ; следовательно, должен существовать предельный ток ионизации, величина которого определяется скоростью диссоциации молекул хлора. Кроме того, не получается линейной зависимости между перенапряжением и логарифмом катодного тока.

Однако, если отложить на оси ординат величины перенапряжения, а на оси абсцисс — логарифмы силы катодного тока, полученной путем экстраполяции опытных данных на $m = \infty$, т. е. соответствующей некоторой концентрации хлора в растворе, то между $\lg i$ и η_k при $\eta_k > 50$ мВ наблюдается линейная зависимость с угловым коэффициентом 85 мВ, которая может быть проверена до $\eta_k = 150$ мВ.

Из (5) следует, что плотность катодного тока при данном перенапряжении не должна зависеть от концентрации хлор-ионов $[\text{Cl}^-]$, так как ток обмена i_0 полностью определяется концентрацией хлора. Если изменять равновесный потенциал электрода, изменяя $[\text{Cl}^-]$ при постоянной концентрации хлора, то все точки, выражающие плотности тока при определенном перенапряжении и разных значениях $[\text{Cl}^-]$, должны совпадать. Как видно из рис. 3, опыт не подтверждает этого вывода, вытекающего из предположения о замедленности первой стадии и, что особенно существенно, не зависящего от дополнительных допущений о состоянии поверхности электрода.

Если предположить, что лимитирующей стадией является процесс перехода адсорбированных атомов хлора в хлор-ионы, а стадия (а) обратима, то по теории замедленного разряда для катодного процесса при достаточно высоком значении η_k и постоянной концентрации хлора должно быть справедливо уравнение:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad (4)$$

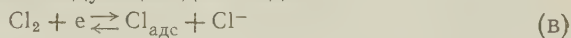
где φ — потенциал электрода. Учитывая, что $\eta_k = \varphi_r - \varphi$, где φ_r — равновесный потенциал электрода, получим:

$$\eta_k = \text{const} + \varphi_r + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (5)$$

Из (6) и (7) следует, что в случае правильности второго предположения между логарифмом плотности тока и потенциалом или перенапряжением должна существовать линейная зависимость. Как указывалось выше, это подтверждает этот вывод. Из (6) и (7) следует также, что при изменении m и постоянной концентрации хлора поляризационные кривые должны сдвигаться, если на оси ординат отлагать потенциал электрода, и расходиться

если вместо потенциала отлагать перенапряжение. Как видно из рис. 3 и 4, опыт подтверждает и этот вывод, который сохраняет свою силу независимо от каких-либо допущений о состоянии поверхности электрода.

Независимость плотности тока при заданном φ от $[\text{Cl}^-]$ доказывает необратимость стадии собственно ионизации, однако из допущения об обратимости стадии (а) вытекает, по крайней мере в случае однородной слабо заполненной поверхности, половинный порядок реакции по Cl_2 , в то время как на опыте, как было уже указано, наблюдается первый порядок. Можно попытаться, сохраняя выводы о необратимости стадии (б), считать, что и стадия (а) необратима или отказаться от предположения об однородности и слабом заполнении поверхности. Однако, как показывает более подробный анализ, в рамках этих предположений одновременное объяснение первого порядка реакции по хлору, отсутствия предельного катодного тока и отсутствия зависимости i от $[\text{Cl}^-]$ представляется затруднительным. Опытные данные хорошо укладываются в рамки теории, если предположить, что процесс ионизации Cl_2 , кроме стадии диффузии Cl_2 , проходит через следующие две стадии:



из коих первая при достаточно высоком η_k необратима. Из теории замедленного разряда при этих предположениях, принимая, что концентрация $\text{Cl}_{\text{адс}}$ $[\text{Cl}_a]$ мала, следует:

$$i_\infty = 2k_1 [\text{Cl}_2] e^{\frac{-\alpha_1 F}{RT} \varphi}, \quad (8)$$

где k_1 константа скорости реакции (в).

Уравнение (8) правильно выражает зависимость i от φ , первый порядок реакции по Cl_2 и отсутствие зависимости i_∞ от $[\text{Cl}^-]$. На основании данных, полученных при значительных η_k , нельзя сделать выводов о характере стадии (г). Из наблюдений над кинетикой окисления ионов Cl^- на Pt-электроде ⁽³⁾ и из величины так называемого стехиометрического числа ⁽⁴⁾ $\nu = \frac{2F}{RT} i_0 \left(\frac{\partial \eta_k}{\partial i_\infty} \right)_{\eta=0}$, в рассматриваемом случае близкого к 2 (i_0 — ток обмена, который находится экстраполяцией правой части уравнения (8) на значение $\varphi = \varphi_r$), следует, что стадия (г) при достаточно высоких перенапряжениях должна быть также необратимой, при чем токи обмена стадий (в) и (г) — величины одного порядка.

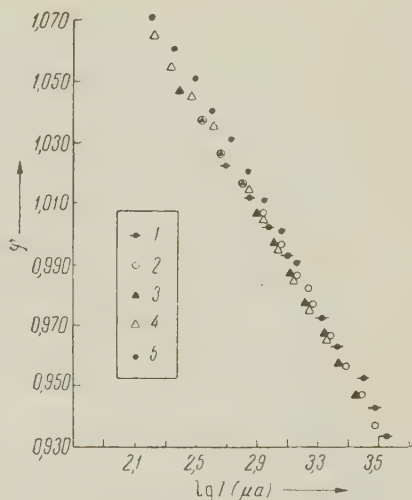


Рис. 4. Зависимость логарифма силы тока ионизации хлора от потенциала при разных значениях φ_r . Обозначения те же, что и на рис. 3

Кафедра электрохимии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1949. ² А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, ДАН, 100, 315 (1955); Изв. АН СССР, ОХН (в печати); Э. А. Айказян, Диссертация, МГУ, 1955. ³ Г. Тедорадзе, ЖФХ (в печати). ⁴ А. Н. Фрумкин, ДАН (в печати).

Т. Ф. БОРОВИК-РОМАНОВА и А. Ф. СОСЕДКО

О СОДЕРЖАНИЯХ РУБИДИЯ В БЕРИЛЛАХ ПЕГМАТИТОВЫХ ЖИЛ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 13 V 1957)

В процессе изучения содержаний редких щелочей в минералах из пегматитовых жил Кольского полуострова авторы обратили внимание на постоянное присутствие в бериллах рубидия. До настоящего времени в литературе не имеется достаточно надежных цифр содержаний этого элемента в берилле, так как методика его определения оставалась несовершенной.

Определения рубидия в бериллах проводились методом спектрального анализа с применением в качестве источника возбуждения активизированной дуги переменного тока с угольными электродами. Дуга питалась током 7а, 220в. Нижний угольный электрод состоял из подставки и насадки (Скрибнеру). В насадке делалось отверстие диаметром 3,5 мм и глубиной 4 мм, в которое помещалась испытуемая проба в виде порошка в количестве 0,015 г. Для улучшения испарения пробы на дно углубления предварительно помещалось 0,025 г угольного порошка, который утрамбовывался металлическим стержнем. Сверху проба засыпалась небольшим количеством угольного порошка, чтобы избежать разбрызгивания в момент зажигания.

Спектрограммы снимались на стеклянном трехпризменном спектрографе ИСП-51 с камерой; фокусное расстояние 270 мм, экспозиция 5 мин. Аналитическими линиями служили линии рубидия 7800,23 и 7947,60 Å. В качестве внутреннего стандарта был использован фон вблизи линий рубидия. Градуировочные графики строились в координатах

$$\lg \frac{I_{л+ф} - I_{ф}}{I_{ф}}, \lg c.$$

Стандарты приготавливались из образца берилла с наиболее высоким содержанием рубидия, которое было определено ранее методом спектрохимического анализа. Стандарты с более низким содержанием получались путем последовательного разбавления их в три раза бериллом, не содержащим рубидия.

Образцы берилла брались из пегматитовых жил с различным минералогическим составом для того, чтобы выяснить, имеется ли какая-нибудь закономерная связь между содержанием рубидия в бериллах и парагенетической ассоциации минералов пегматита.

В результате исследований последних лет в северной части Кольского полуострова намечилось два больших пояса, содержащих пегматитовые жилы. Средне-Кольский пегматитовый пояс протягивается от нижнего течения реки Титовка на северо-западе через район г. Мурманска к оз. Чудьинское. Характерными чертами этого пояса является широкое распространение полевошпатовых и слюдяных пегматитовых жил и отсутствие пегматитовых жил с литиевой минерализацией. Северо-Кольский пояс намечается на северо-восточнее предыдущего, между средним течением р. Воронья и вер-

ховьями р. Иоканьги. Для этого пояса характерно наличие пегматитовых жил с литиевой, цезиевой и танталовой минерализацией. В пределах обоих поясов пегматитовые жилы концентрируются в ряде отдельных участков, или пегматитовых полей.

В пегматитах Северо-Кольского пегматитового пояса берилл встречается редко. Отсюда анализировались образцы: № 3/55 из жилы в бассейне р. Титовки, любезно предоставленный Е. В. Авасшерна, и № 2212 из жилы около Шонгуя из коллекции В. В. Матиас. Берилл обычно образует хорошие кристаллы гексагонального облика, ограниченные по оси *c* пинакоидом (0001), и имеет обычно светло-зеленый цвет. Парагенетически берилл слесдует с микроклин-пертитом, кислым плагиоклазом, шёрлом; редко встречаются апатит и гранат, очень редки выделения колумбита.

В пределах Северо-Кольского пегматитового пояса известно несколько пегматитовых полей. Более подробно изучено большое пегматитовое поле в районе г. Лешей. Здесь установлена отчетливая региональная зональность в пределах поля в распространении пегматитовых жил, разных по своему составу и строению. На севере и северо-западе поля протягиваются пегматитовые жилы довольно простого состава: микроклин-пертит, кварц, кислый плагиоклаз, шёрл; из аксессуарных — апатит-магнетит, берилл или отсутствует, или встречается крайне редко.

Южнее, на плоской возвышенности Оленья, располагаются пегматитовые жилы зонального строения с краевой, промежуточной и центральными зонами; в центре встречается кварцевое ядро. Шёрл приурочен к краевой зоне; в промежуточных встречаются в больших количествах сподумен, нередко танталит, изредка монтебразит; из слюд встречается мусковит. Берилл наблюдается гораздо чаще; он молочно-белый (образец № 202/53) или водяно-прозрачный (образец № 452/54), он образует неправильные выделения, гексагональные призмы его редки.

В самой южной и юго-восточной части пегматитового поля располагаются пегматиты зональные. В приконтактовой части жил выделяется зона, состоящая из микроклин-пертита, плагиоклаза и шёрла; по своему минералогическому составу эта зона напоминает пегматитовые жилы северо-западной части поля. Берилл здесь встречается в виде хорошо выраженных кристаллов белого или зеленоватого цвета (образец № 166/54). К центру жил размеры кристаллов микроклина, а также других минералов резко увеличиваются. Отдельные выделения микроклина достигают 1 м в поперечнике. Здесь появляются в небольших количествах сподумен, берилл (образец № 168/53). В центральной части жил находится зона с кварцем клевеландитом, поллуцитом, полихромным турмалином, рубеллитом, монтебразитом, танталатами и другими минералами; микроклин здесь встречается сравнительно редко. Эта последняя зона образовалась в результате замещения более ранних минералов, главным образом микроклина, а также сподумена. Берилл здесь образует мелкие выделения неправильной формы, лишенные кристаллографических граней; цвет его розовый до бесцветного. Этот берилл характеризуется высоким содержанием CS_2O (до 4,13%) и представляет собой типичный воробьевит. Образцы берилла №№ 167/53 и 458/53 взяты из зоны замещения жилы, где эта зона особенно сильно развита и составляет примерно 50—70% общего объема жилы. Цвет берилла отсюда розовый до бесцветного и голубоватый.

Образец берилла (№ 113/54) взят из пегматитовой жилы, располагающейся в подмосковном пегматитовом поле в районе г. Лешей. Берилл встречается здесь вместе с клевеландитом, кварцем, микроклином, полихромным турмалином, розовой слюдой; цвет берилла слабо-светло-зеленый. Вблизи имеется пегматитовая жила с крупными выделениями сподумена.

Результаты определения рубидия в бериллах сведены в табл. 1.

В семи образцах бериллов полуколичественным спектральным методом было определено содержание калия. Оказалось, что более низкие содержания калия, порядка 0,05%, относятся к бериллам из пегматитовых жил,

Таблица 1

№ образца	Место взятия, краткое описание образца	Rb, %	Rb/Cs	№ образца	Место взятия, краткое описание образца	Rb, %	Rb/Cs		
3/55	р. Титовка Берилл свет- ло-зеленый	$3,3 \cdot 10^{-3}$ $3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	<0,024	283/53	Жила зоны редкометал- льной мине- рализации Берилл розо- ватый	$100 \cdot 10^{-3}$ $120 \cdot 10^{-3}$ $110 \cdot 10^{-3}$ $100 \cdot 10^{-3}$	$110 \cdot 10^{-3}$	0,039
22/52	Шонгуй Берилл свет- ло-зеленый	$13 \cdot 10^{-3}$ $11 \cdot 10^{-3}$ $12 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	0,041	266/53	Оттуда же, Берилл розо- вый	$96 \cdot 10^{-3}$ $87 \cdot 10^{-3}$	$94 \cdot 10^{-3}$	0,025
113/54	Полмос Берилл свет- ло-зеленый	$38 \cdot 10^{-3}$ $41 \cdot 10^{-3}$ $31 \cdot 10^{-3}$	$37 \cdot 10^{-3}$	0,054	282/53	Жила, анало- гичная пре- дыдущей. Берилл ро- зовый	$52 \cdot 10^{-3}$ $51 \cdot 10^{-3}$	$56 \cdot 10^{-3}$	0,034
202/53	Возв. Оленья Берилл мо- лочно-белый	$57 \cdot 10^{-3}$ $49 \cdot 10^{-3}$	$53 \cdot 10^{-3}$	0,046	458/53	Жила с резким преоблада- нием зоны замещения Берилл бе- лый	$74 \cdot 10^{-3}$		0,033
452/54	Оттуда же, Берилл водя- но-прозрачн.	$78 \cdot 10^{-3}$			167/54	Оттуда же, Берилл го- лубоватый	$94 \cdot 10^{-3}$ $82 \cdot 10^{-3}$ $74 \cdot 10^{-3}$	$83 \cdot 10^{-3}$	0,046
166/54	Контактная зона редко- металльной жилы Берилл свет- лозеленый	$20 \cdot 10^{-3}$ $16 \cdot 10^{-3}$ $19 \cdot 10^{-3}$	$18 \cdot 10^{-3}$	0,058					
168/53	Жила с слабым проявлением редкоме- талльных зон	$32 \cdot 10^{-3}$							

бедных по своему минералогическому составу и лишенных минералов с редкими элементами; более высокие — к бериллам из редкометалльных пегматитовых жил (до 0,5% K). Отношения Rb/K для бериллов из пегматитовых жил, содержащих минералы с редкими элементами, оказались довольно постоянными (0,22—0,30), тогда как для бериллов из пегматитовых жил, лишенных минералов с редкими элементами, оно составляло 0,07 и меньше.

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Рубидий констатируется во всех изученных нами бериллах. Содержание рубидия находится в определенной зависимости от парагенетических ассоциаций минералов, с которыми он следует. Для Северо-Кольского пегматитового пояса бериллы характеризуются весьма низким содержанием Rb ($<3,3 \cdot 10^{-3}\%$); в бериллах из зональных пегматитовых жил наблюдается закономерное увеличение содержания рубидия от контактовой зоны ($18 \cdot 10^{-3}\%$) к центру (до $110 \cdot 10^{-3}\%$). В этом же направлении происходит обогащение рубидием и других минералов. Так, в микроклине краевой зоны пегматитовых жил содержание Rb составляет 0,3%, тогда как в микроклине из центральной части той же жилы содержание его доходит до 1,20%, и т. д.

2. Наряду с рубидием в рассматриваемых бериллах постоянно присутствуют калий. Оба эти элемента, по-видимому, замещают Cs. О таком замещении пишет А. И. Гинзбург⁽¹⁾.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР,

Кольский филиал им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
13 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Гинзбург, Тр. Минерал. музея АН СССР, в. 7, 45 (1955).

И. С. ЛУГАНОВА, И. Ф. СЕЙЦ и В. И. ТЕОДОРОВИЧ

О МЕТАБОЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КРОВЯНЫХ ПЛАСТИНОК

(Представлено академиком Л. А. Орбели 8 VII 1957)

Тромбоциты являются важным элементом в системе свертывания крови. Значительная часть каталитических факторов, участвующих в этом процессе сосредоточена в кровяных пластинках или концентрируются на их поверхности. По-видимому, все существенные реакции, ведущие к превращению протромбина в тромбин, происходят на тромбоцитах. Можно думать, однако, что физиологическая функция кровяных пластинок не ограничивается участием в свертывании крови. Об этом говорят факты выделения тромбоцитами серотонина, концентрация ими адреналина крови и др. Глубокое знание химизма тромбоцитов значительно расширило бы возможности управления физиологическими и патологическими процессами, в которых участвуют кровяные пластинки. Между тем химическая структура, и тем более обмен, этих компонентов крови изучены очень слабо. В литературе, например, нет сведений о количественном содержании АТФ и скорости ее обновления в тромбоцитах. Лишь недавно качественно было показано включение P^{32} и АТФ и АДФ пластинок ⁽¹⁾. Еще меньше исследованы нуклеиновые кислоты, фосфопротеины (ФП), фосфолипиды (ФЛПД) и белки тромбоцитов. В этих условиях изучение обмена основных структурно-химических компонентов тромбоцитов приобретало особое значение.

Опыты ставились на тромбоцитах крови здорового человека (доноры). Чистота взвесей была высокой: эритроциты практически отсутствовали, содержание лейкоцитов было 1 : 50—150 тыс. тромбоцитов. С начала выделения и до момента осаждения пластинок трихлоруксусной кислотой все манипуляции производились в силиконированной посуде.

Изучались дыхание, гликолиз, кругооборот фосфора в различных фосфорорганических соединениях (P^{32}) и обновление белка и нуклеиновых кислот по углеродному скелету (равномерно меченная C^{14} -глюкоза). Поглощение O_2 измерялось в аппарате Варбурга, образование молочной кислоты контролировалось колориметрически с *n*-оксидифенилом. АТФ определялась методом адсорбции на угле ⁽²⁾. Тромбоциты взвешивались при 37° в сыворотке, лишенной глюкозы, разбавленной наполовину физиологическим раствором. Обычно инкубировались суспензии с содержанием пластинок $1,4 \cdot 10^{10}/2,8$ мл.

В этих условиях получены следующие метаболические характеристики тромбоцитов (табл. 1).

Большой интерес представляет существование в тромбоцитах аэробного гликолиза. Скорость его в пластинках составляет около 65% от возможной в анаэробных условиях. Эта особенность сближает обмен тромбоцитов с соответствующими показателями обмена лейкоцитов (гранулоциты, миэлобласты) и раковых клеток, также образующих молочную кислоту в присутствии воздуха ^(3,4). С аэробным гликолизом связана и другая особенность тромбоцитов, общая с лейкоцитами и раковыми клетками. Из приведенных в табл. 1 цифр следует, что дыхание кровяных пластинок значительно ниже (~на

20%) в присутствии глюкозы, чем без нее. Этот парадоксальный эффект торможения дыхания тромбоцитов при добавлении к ним сбраживающего сахара свидетельствует о существовании в пластинках так называемой обратной пастеровской реакции. Причиной угнетения дыхания тромбоцитов со стороны глюкозы является возникающий процесс гликолиза, так как монобромацетат в концентрациях, блокирующих гликолиз, восстанавливает поглощение O_2 практически до исходного уровня. Аналогичную картину мы наблюдали ранее с лейкоцитами ⁽³⁾ и клетками злокачественных опухолей ⁽⁴⁾. Дыхание гранулоцитов и асцитических раковых клеток ка-

Таблица 1

Дыхание, гликолиз и сопряженное фосфорилирование в тромбоцитах человека

Состав пробы	Полж. O_2 , мм ³	Образ. молочн. к-ты, мг	Лабильн. фосфор		фосфор РНК		фосфор ФП		фосфор Ф/ПД	
			мг		мг		мг		мг	
			о. у. а.	о. у. а.	о. у. а.	о. у. а.	о. у. а.	о. у. а.	о. у. а.	о. у. а.
Тромбоциты(Т)	551	2,6	97	26	45	25	9	26	430	1,3
Т+глюкоза	445	7,3	150	35	60	31	10	27	670	1,2
Т+глюкоза (анаэробно)	—	9,7	164	31	49	27	9	45	598	0,9

Примечание. Цифры даны в расчете на 1 мл сырых отцентрифугированных тромбоцитов в час и представляют собою среднее из 16 опытов.

АТФ, ни скорость его обменных превращений (относительная удельная активность — о. у. а) при анаэробнозе практически не уступает таковой в условиях оптимального снабжения кислородом воздуха.

Таким образом, тромбоциты обладают всеми тремя характерными особенностями энергетического обмена, отмеченными нами ранее для лейкоцитов и раковых клеток: аэробным гликолизом, обратной пастеровской реакцией и полноценным ресинтезом АТФ в анаэробных условиях. По-видимому, в биологии столь отличных друг от друга в морфологическом, химическом и генетическом отношении клеток, как раковые, гранулоциты и кровяные пластинки, имеются какие-то общие фундаментальные черты, связанные с указанными особенностями обмена и обусловленные ими. С другой стороны, наличие аэробного гликолиза, обратной пастеровской реакции и полноценного ресинтеза АТФ не только в раковых тканях, но также в гранулоцитарных белых кровяных клетках, тромбоцитах и сперматозоидах ⁽⁵⁾ исключает какую-либо специфическую связь этих показателей энергетического обмена — в отдельности или в совокупности — со злокачественностью.

Исследование тромбоцитов на содержание ДНК дало отрицательный результат. Этот факт объясняет бесплодность попыток морфологов обнаружить ядро в кровяных пластинках. Наоборот, РНК содержится в тромбоцитах в заметных количествах (табл. 1). Несмотря на то, что количество РНК в пластинках значительно меньше, чем в нормальных лейкоцитах (примерно в 5 раз меньше, чем в лейкоцитах крови здорового человека), скорость обновления фосфора этой нуклеиновой кислоты в тромбоцитах в десятки раз превосходит скорость кругооборота фосфора в РНК лейкоцитов. Быстрое обновление фосфора отмечено также в фосфопротеинах, количество которых в тромбоцитах очень невелико. Наоборот, при большом содержании фосфолипидов в пластинках включение P^{32} в эти соединения незначительно.

В связи с вопросом о биологической природе тромбоцитов принципиальное значение приобретали опыты по изучению обмена белка и углеродного скелета нуклеиновых кислот в кровяных пластинках. До настоящего времени продолжают споры о том, являются ли тромбоциты клетками с пол-

ноценным обменом веществ или они представляют собою обломки клеток, осколки более сложных структур, являющиеся лишь складами физиологически важных каталитических агентов, приобретенных ими в момент их возникновения. Действительно, ресинтез и обновление АТФ возможны и в субклеточных структурах, даже в растворимых ферментных системах. Однако наши представления о живом прочно связываются в настоящее время с обменом и самообновлением важнейших структурно-химических компонентов живой материи, самой ее основы — белков и нуклеиновых кислот. Обновление этих соединений может служить высшим критерием проявления жизни и метаболической активности. Использование тромбоцитами C^{14} -глюкозы не только позволяло проследить утилизацию этого субстрата в энергетических целях, но и давало возможность судить об обновлении углеродного скелета белка и РНК кровяных пластинок, что относится уже к сфере пластического обмена.

Имеющиеся в литературе данные указывали на метаболическую инертность белковых веществ тромбоцитов: d,l -лейцин- C^{14} не включался в белок кровяных пластинок⁽⁶⁾. Наши опыты с равномерно меченой C^{14} -глюкозой показали, что расщепление меченого сахара в ходе дыхания и гликолиза в тромбоцитах сопровождается эффективным включением метки в белки и РНК за счет образующихся промежуточных продуктов распада углевода.

За 2 часа инкубации при 37° в белке и РНК кровяных пластинок появлялась значительная радиоактивность, составлявшая для белка около 0,3% (300 имп/мин) радиоактивности всей утилизированной в пробе глюкозы (1,5 мг с активностью 100 тыс. имп/мин) и еще больше (0,4%) — для РНК.

Таким образом тромбоциты содержат АТФ в количествах, присущих большинству других клеток, и осуществляют постоянный ресинтез ее. Тромбоциты содержат рибонуклеиновую кислоту и фосфопротеины и обеспечивают их интенсивный обмен. Кровяные пластинки обнаруживают

количество фосфолипидов более высокое, чем в лейкоцитах. Однако скорость обновления фосфора в фосфолипидах невелика. Тромбоциты осуществляют энергичный ресинтез своей белковой основы и углеродного скелета РНК. Можно считать, что тромбоциты располагают всем спектром ферментных систем, катализирующих как энергетический, так и пластический обмены. Все эти качества могут проявлять только живые биологические системы, функционально и структурно-химически автономные и самостоятельные. Несмотря на отсутствие ядра (что не является уникальным и известно для других животных клеток, например, для безъядерных эритроцитов млекопитающих), тромбоциты должны быть охарактеризованы с биохимической точки зрения как биологические образования, наделенные основными качествами клеток.

Ленинградский институт
переливания крови

Поступило
3 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Morita, T. Asada, Acta Haematol. Japan, 19, № 4, 426 (1956).
² И. Ф. Сейц, Бюлл. эксп. биол. и мед., 43, № 2, 119 (1957). ³ И. С. Луганова, И. Ф. Сейц, В. И. Теодорович, ДАН, 112, № 6, 1082 (1957). ⁴ Н. В. Ельцина, И. Ф. Сейц, ДАН, 77, 653 (1951). ⁵ И. Ф. Сейц, Координация аэробного и анаэробного обмена и дыхательное фосфорилирование в клетке, Диссертация, Инст. эксп. мед., Л., 1955. ⁶ P. C. Zamecnik, R. Barker, цит. по E. Salvadio, Acta Haematol., 11, № 5, 301 (1954).

Таблица 2

Включение C^{14} в белок и РНК
тромбоцитов за счет интермедиатов
утилизируемой C^{14} -глюкозы

№ п/п	Условия инкубации	Поглощение O_2 , мм ³	Образование мо- лочной к-ты, мг	Включение C^{14} , имп/мин	
				белок	РНК
1	0° , 120 мин	0	0	11	
2	37° , 120 »	170	1,5	300	4000

Примечания. Состав пробы: тромбоциты + 3 мг C^{14} -глюкозы (200 тыс. имп/мин). Цифры даны в расчете на пробу 0,2 мл тромбоцитов = 20 мг белка.

А. И. АВСАРКИСОВА и М. Е. ШИШНИАШВИЛИ

ОБОГАЩЕННЫЙ АСКАНГЕЛЬ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 10 VII 1957)

Главной составной частью бентонита является монтмориллонит⁽¹⁾. Благодаря высокой дисперсности, характерным коллоидно-химическим свойствам и особенностям строения частиц, водные суспензии щелочного монтмориллонита весьма устойчивы и обладают тиксотропными структурно-механическими свойствами при малых концентрациях (3—4%), подобны истинным гидрофильным коллоидам⁽¹⁾. Эти свойства обуславливают весьма важное значение бентонита в качестве буровых растворов⁽²⁻⁴⁾.

Одним из наиболее характерных представителей истинных бентонитов в Советском Союзе является аскангель Асканского месторождения (Махарадзевский район ГрузССР). Высокодисперсная фракция аскангеля представляет собой типичный щелочной монтмориллонит⁽³⁾. Вместе с тем, в естественном виде аскангель полидисперсен, размеры частиц аскангеля колеблются от нескольких миллиметров до нескольких миллимикрон.

Как показали наши работы, грубодисперсные фракции аскангеля (содержание их ~30%), представляющие главным образом глинистое вещество, весьма отрицательно влияют на коллоидальные свойства суспензии. При малых концентрациях (3,5—4,5%) суспензия аскангеля седиментирует. С увеличением концентрации (5—8%) механическая прочность системы возрастает очень медленно, тиксотропные свойства падают. Влияние стабилизирующих и пептизирующих реагентов совершенно различно на грубодисперсные и высокодисперсные фракции аскангеля. Поэтому регулирование свойств суспензий аскангеля, содержащих грубодисперсные фракции, весьма затруднительно. В связи с этим выделение высокодисперсных фракций аскангеля разрешает вопрос получения сырья для коллоидальных буровых суспензий.

Как известно, в практике бурения в США широко используется так называемый акважел, представляющий коллоидальную фракцию истинного щелочного бентонита⁽⁵⁾.

Вопрос выделения коллоидальных фракций аскангеля весьма важен также и для других отраслей промышленности, где они получают широкое применение: литейной, мыловаренной, резиновой, бумажной, керамической, лако-красочной, стройматериалов, ткацкой, парфюмерной, фармацевтической и многих других^(6,8).

Применяемый лабораторный способ выделения высокодисперсных фракций аскангеля (получение так называемого асканколла) методом суперцентрифугирования или упаривания разбавленной (3—4%) суспензии⁽⁷⁾, мало производительен, нерентабелен и не может удовлетворить огромную потребность промышленности.

В начальной стадии коагуляционного процесса под влиянием гидрофобизирующих электролитов частицы суспензии аскангеля приобретают более прочные связи и образуют компактные агрегаты, стремясь к явной коагуляции. Хлористые соли двухвалентных и трехвалентных катионов являются наиболее агрессивными электролитами⁽⁹⁾. Благодаря этим свойствам представляется возможность разделения фаз суспензии аскангеля при малом

концентрации электролитов при использовании обычных типов промышленных центрифуг (до 3000 об/мин) с высокой производительностью. На этом принципе были основаны проведенные нами опыты выделения высокодисперсных фракций аскангеля с размерами частиц $< 1 \mu$.

В качестве коагулятора использовался раствор $BaCl_2$. После отделения дисперсионной среды была получена паста высокодисперсных фракций аскангеля. Этот промежуточный продукт был назван нами пастой коагулята.

Применение для этих же целей алюминиевых солей связано с более сложными процессами.

Для возвращения коллоидальных свойств паста коагулята пептизировалась Na_2SO_4 . В результате адсорбции Ca^{2+} прочно удерживается частицами аскангеля ⁽¹⁰⁾. Поэтому Na^+ замещал Ba^{2+} , и вследствие образования нерастворимого $BaSO_4$ обменная реакция протекала практически до конца.

Полученный продукт, аналогичный американскому акважелу, был назван нами обогащенным аскангелем.

Отделение грубодисперсных фракций из разбавленной суспензии аскангеля ($\sim 2,5\%$) осуществлялось при помощи вертикальной центрифуги отстойного типа и непрерывного действия при

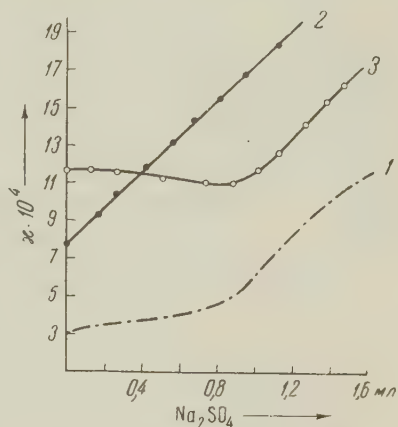


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования 0,27 N раствором. 1 — суспензия обогащенного аскангеля (4,03%), 2 — суспензия асканколлы (4%), 3 — водный раствор $BaCl_2$ (0,0005 г/мл)

производительности промышленной модели этой центрифуги (по аскангелю) 500 кг/час и скорости вращения ротора 1600 об/мин*. Отход грубодисперсных фракций составлял 31%. В лабораторных условиях грубодисперсные фракции отделялись отстаиванием.

Во избежание образования карбоната бария суспензия высокодисперсных фракций аскангеля предварительно подкислялась соляной кислотой до pH 6. $BaCl_2$ вводился сейчас же за подкислением, таким образом система не успевала претерпевать изменений pH. Хлор-ионы практически не адсорбировались частицами аскангеля. Возможность разделения фаз коагулированной суспензии уста-



Рис. 2. Изменение K_T суспензий в зависимости от концентрации суспензии. 1 — суспензия аскангеля, 2 — суспензия асканколлы, 3 — суспензия обогащенного аскангеля, полученного при расходе 15 м-экв $BaCl_2$ и 13,8 м-экв Na_2SO_4 на 100 г глины при pH 6,8, 4 — суспензия того же обогащенного аскангеля при pH 8,25, 5 — суспензия обогащенного аскангеля при расходе 25 м-экв $BaCl_2$ и 22 м-экв Na_2SO_4 на 100 г глины при pH 6,8, 6 — та же суспензия обогащенного аскангеля при pH 8,25

навливалась с помощью лабораторной центрифуги со стаканчиками при скорости их вращения 3000 об/мин.

Получение пасты коагулята соответствовало введению 25 м-экв (2,5%) $BaCl_2$ на 100 г аскангеля (0,0005 г/мл). Так как скорость оседания частиц

* Эти опыты проведены в 1953 г. в Научно-исследовательском институте химического машиностроения.

зависит не только от числа оборотов, но и от диаметра центрифуги, промышленные модели центрифуг с таким числом оборотов позволяют получать концентрированные пасты высокодисперсных фракций аскангеля при меньших концентрациях BaCl_2 *.

В лабораторных условиях большие количества концентрированной (25%) пасты коагулята получались методом вакуумной фильтрации.

Процесс пептизации пасты коагулята и расход Na_2SO_4 контролировался кондуктометрическим титрованием. Как видно на рис. 1, перегиб на кривой титрования практически соответствует стехиометрическому количеству BaCl_2 (22 м-экв Na_2SO_4) и совпадает с перегибом кривой титрования водного раствора BaCl_2 (0,0005 г/мл). Изменение же удельной электропроводности асканколлы под действием Na_2SO_4 происходит по восходящей прямой.

Пептизированная Na_2SO_4 паста обогащенного аскангеля имела pH 6,8. Как известно, максимум пептизации глинистых суспензий соответствует

pH ~ 9. Суспензии аскангеля и асканколлы имеют pH ~ 8,5. Поэтому пептизированная паста обрабатывалась слабым раствором NaOH до pH ~ 8,25.

Водные суспензии обогащенного аскангеля отличаются высокими тиксотропными свойствами и сохраняют их в более широком диапазоне концентраций, чем суспензии асканколлы (рис. 2). По другим коллоидальным свойствам обогащенный аскангель мало отличается от асканколлы. Преимуществом суспензий обогащенного аскангеля является их высокая стабильность во времени. В отличие от суспензий аскангеля

и асканколлы, которые характеризуются падением тиксотропных свойств и синерезисом ⁽¹¹⁾, суспензии обогащенного аскангеля не претерпевают существенных изменений в течение 6 мес. (табл. 1).

Обогащенный аскангель представляет высококоллоидальный продукт, могущий быть широко использован как в буровой технике для приготовления высококачественных буровых растворов, так и в других отраслях промышленности в качестве активного наполнителя, связующего, клеящего и суспензирующего вещества, пластификатора, заменителя жировых веществ и т. д.

Институт химии
Академии наук ГрузССР

Поступило
6 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Гаузер, Д. Лебо, Сборн. Физико-химия глинистых растворов, М., 1947.
- ² И. Л. Бацанадзе, М. Е. Шишнихашвили, А. Л. Бацанадзе, Тр. Инст. хим. АН ГрузССР, 12, 37 (1956).
- ³ С. Н. Папуашвили, М. Е. Шишнихашвили, Л. Д. Агладзе, Тр. Инст. хим. АН ГрузССР, 12, 28 (1956).
- ⁴ С. Н. Папуашвили, М. Е. Шишнихашвили, Л. Д. Агладзе, Тр. Инст. хим. АН ГрузССР, 13, 3 (1957).
- ⁵ Р. И. Денсби, Проблема глинистых растворов, М., 1947.
- ⁶ Ю. К. Новодранов, Колл. журн., 8, 5, 381 (1946).
- ⁷ М. Л. Гулиев, Сборн. Бентонитовые глины Грузинской ССР, Тбилиси, 1941.
- ⁸ М. С. Мерабишвили, С. С. Филатов, О. М. Мдивнишвили, Сборн. Бентонитовые глины Грузии и их применение в народном хозяйстве, Тбилиси, 1953.
- ⁹ Н. Н. Серб-Сербина, Сборн. тр. Конфер. Вязкость жидкостей и коллоидных растворов, 1, Изд. АН СССР, 1941.
- ¹⁰ И. Н. Антипов-Каратаев, Г. М. Кадер, Колл. журн., 9, 2, 81 (1947).
- ¹¹ Е. И. Кобахидзе, М. Е. Шишнихашвили, Колл. журн., 19, 1, 69 (1957).

* Предварительные опыты были проведены в 1953 г. в НИИХИММАШ на лабораторных моделях производственных центрифуг.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Р. С. МИНЦ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СПЕКАНИЯ ТИТАНА
ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 26 VI 1957)

Кинетика спекания титана исследовалась в вакуумном дилатометре, сконструированном для этой цели. Титановый порошок, спрессованный путем равностороннего обжатия в жидкости под давлением 800 кг/см^2 порошка, заключенного в эластичную резиновую оболочку, многократно нагревался и охлаждался в дилатометре. Происходящее при этом изменение длины образца измерялось индикатором с ценой деления циферблата 1μ .

Нагрев и охлаждение производились со скоростью 50 град/мин . Общее время одного цикла, состоящего из нагрева до 1100° и охлаждения до $200-300^\circ$, составляло 1 час.

Дилатометрические образцы, диаметром 7 мм, длиной 15 мм, были изготовлены обточкой прессованной заготовки. Перед началом опыта в дилатометре создавался вакуум $1 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$

На рис. 1 представлена дилатометрическая кривая циклического спекания титана. Как видно из хода кривой, в начале нагрева наблюдается некоторое увеличение длины образца, которое, постепенно сходя на нет, сменяется усадкой. Величина усадки возрастает с повышением температуры нагрева: чем выше температура, тем больше усадка образца.

Рост образца в первой стадии нагрева связан с термическим расширением частиц и выделением газа из замкнутых пор. Наблюдение за изменением вакуума в приборе при нагреве показало, что в начале нагрева происходит падение вакуума, а затем его возрастание. При первом цикле спекания (рис. 1) рост образца прекратился приблизительно при 500° .

Явление роста образца в начале нагрева и зависимость величины усадки от температуры были показаны многими авторами дилатометрических исследований спекания металлических порошков ($1-7$). Задачей настоящего исследования было изучение влияния многократного циклического нагрева на кинетику спекания.

Из полученной описанным выше образом дилатометрической кривой циклического спекания титана следует, что процесс усадки, начавшийся при нагреве, продолжается также некоторое время при охлаждении. С понижением температуры скорость усадки постепенно уменьшается и сходит на нет. Одновременно идет процесс термического сжатия при охлаждении.

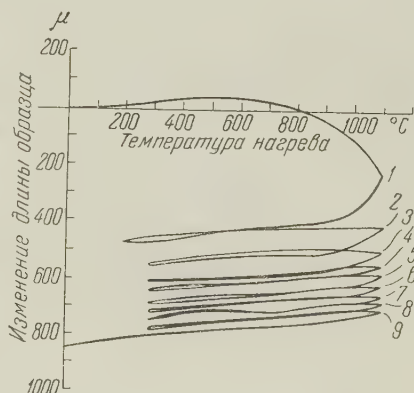


Рис. 1. Дилатометрическая кривая циклического спекания титана. Цифры обозначают номера циклов

При повторном нагреве (а также при всех последующих нагревах) до некоторой температуры происходит термическое расширение, а затем, наряду с ним, процесс дальнейшей усадки при спекании. Дилатометрическая кривая является результирующей кривой двух процессов: термического расширения или сжатия и усадки. Участки кривой нагрева, в которых усадка преобладает над термическим расширением, имеют меньший угол наклона к оси абсцисс. Участки кривой с ясно выраженной усадкой имеют более значительный угол наклона к оси абсцисс. В части кривой, где имеют место только процессы термического расширения или сжатия, кривая охлаждения каждого цикла сливается (с большей или меньшей точностью, которая зависит от некоторого отставания или опережения показаний термопары с истинной температурой образца) с кривой нагрева следующего цикла. По мере возрастания порядкового номера цикла температура, при которой усадка начинает заметно преобладать над термическим расширением, возрастает. Из диаграммы можно заметить, что абсолютная величина усадки за один цикл с каждым следующим циклом уменьшается, асимптотически приближаясь к нулю.

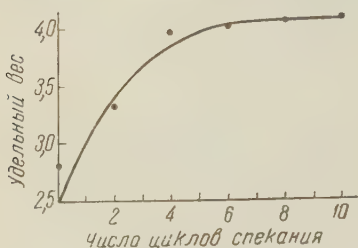


Рис. 2. Изменение удельного веса титана в процессе циклического спекания

Измерение удельного веса образца после снятия дилатометрической кривой, т. е. после 9-кратного нагрева до 1100° и охлаждения до $200-300^{\circ}$, дало величину 4,2. Как известно, спеченный титан с удельным весом 4,2 может коваться. Для исследования изменения удельного веса микроструктуры в процессе циклического спекания образцы прессованного титана, диаметром 7 мм, длиной 15 мм, запаянные в эвакуированные кварцевые ампулы, подвергались 10 термоциклам, с нагревом до 1100° и охлаждением до $600-700^{\circ}$. Как следует из кривой рис. 1, процессы, происходящие при охлаждении от 600° до комнатной температуры, не сопровождаются усадкой. Все ампулы одновременно помещались в печь сопротивления; после каждого цикла из печи извлекалась одна ампула и охлаждалась на воздухе. Измерение удельного веса образцов гидростатическим способом показало (рис. 2), что с увеличением числа термоциклов удельный вес возрастает вначале быстро, затем более медленно. При этом пористость образцов уменьшается вначале значительно, затем все меньше.

После первого цикла, т. е. после нагрева до 1100° и немедленно следующего за ним охлаждения до комнатной температуры, микроструктура образца содержит большое количество преимущественно мелких пор; после двух таких циклов на шлифе видно сравнительно небольшое количество более крупных пор. После 6 циклов как размеры, так и число пор заметно уменьшились. После 10 термоциклов образец, в средней его части, который по площади шлифа составляет примерно 80—85%, имеет вид компактного металла с незначительным количеством очень мелких пор. По краям шлифа встречаются локальные участки скопления пор; площадь шлифа, занимаемая такими участками, составляет не более 20%. Таким образом, опыты проведенные на маленьких образцах (диаметр 7 мм, длина 15 мм), показали возможность получения компактного металла путем спекания прессованного порошка по режиму термоциклов.

С целью сопоставления результатов изотермического и циклического режимов спекания в идентичных условиях, а также на образцах большего размера, был проведен следующий опыт. Брусек титана, размером $15 \times 25 \times 240$ мм, спрессованный под удельным давлением 1 т/см^2 , для получения полной тождественности исходного состояния образцов был разделен в поперечном направлении на два образца, каждый размером $15 \times 25 \times 120$ мм. Исходная прессовка имела удельный вес 2,79. Образцы последовательно спекались в одной и той же трубчатой вакуумной печи сопротив-

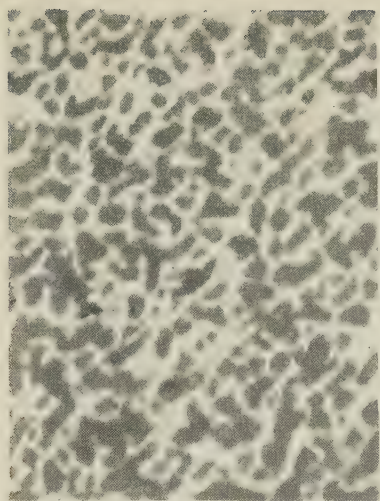
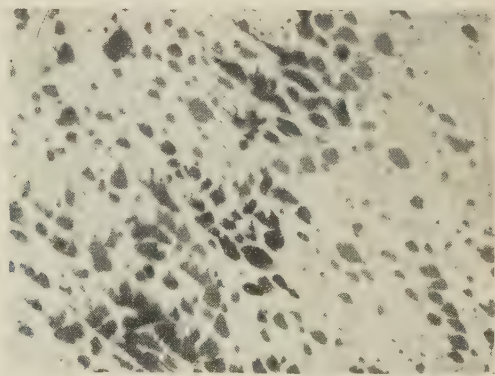


Рис. 3. Микроструктура образца титана после изотермического спекания при 1100° в течение 16 час. (без травления)

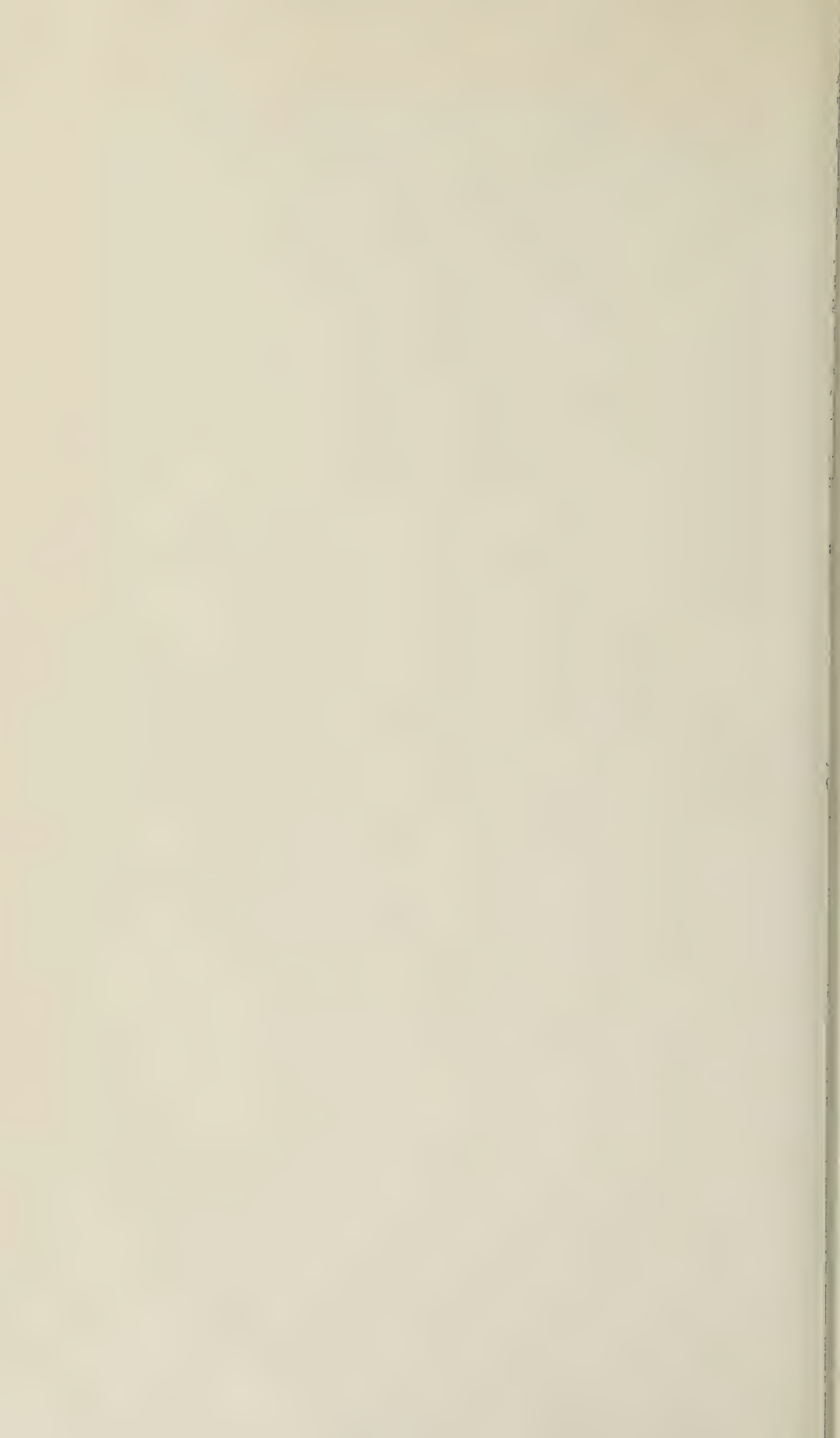


a



б

Рис. 4. Микроструктура образца титана после циклического спекания при 10 термоциклах, с нагревом до 1100° . Общее время тепловой обработки 16 час. (без травления). *a* — середина образца, *б* — некоторые краевые участки образца



ления: первый образец по циклическому режиму, второй — по изотермическому. Циклический режим состоял из 10-кратного нагрева до 1100° и охлаждения до 800° , общее время такой обработки составило 16 час. На этом основании изотермическая обработка проводилась при выдержке при 1100° в течение 16 час. После спекания от каждого образца с одноименных концов отрезались темплеты, на которых проводилось определение удельного веса, а на поперечном разрезе — измерение твердости и исследование микроструктуры.

Удельный вес образца, спеченного по изотермическому режиму, составил 3,27, а твердость 107 H_B ; удельный вес образца, спеченного по режиму термоциклов, 4,25, а твердость 250 H_B . На рис. 3 представлена микроструктура образца после изотермического спекания при 1100° в течение 16 час., на которой видно большое количество пор. Микроструктура образца, после циклического спекания, за то же суммарное время 16 час., при 10-кратном нагреве до 1100° (без выдержки при максимальной температуре нагрева) представляет вполне компактный металл (рис. 4, а). Ничтожно малое количество пор, которое видно на шлифе, возможно даже у плавленного, недеформированного металла. Следует заметить, что структура, показанная на рис. 4, как и в случае спекания маленьких образцов, занимает не все поле шлифа: по краям здесь также имеются небольшие участки местного скопления пор (рис. 4 б).

Приведенные опыты, которые следует рассматривать как предварительные, указывают на целесообразность изыскания путей ускорения процесса спекания некоторых металлических порошков путем замены изотермического спекания циклическим.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Ю. Б а л ь ш и н, Порошковое металловедение, 1948, стр. 224. ² А. А б б, C. R., 236, № 10, 1021 (1953). ³ И. М. Ф е д о р ч е н к о, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 393 (1953). ⁴ Б. Я. П и н е с, Я. Е. Г е г у з и н, Журн. техн. физ., 23, № 11, 2078 (1953). ⁵ N. A. M e K i n n o n, J. Sci. Instrum., 31, № 10, 383 (1954). ⁶ В. Н. Г о н - т а р о в а, Металловедение и обработка металлов, № 3, 51 (1955). ⁷ Н. К e h l e r, Metall, № 1/2 21 (1956).

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН и Р. Ш. ШАФЕЕВ

О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КСАНТОГЕНАТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДОВ

Электрический потенциал минерала в водной среде неодинаков вследствие неоднородности его структуры, являющейся результатом условий образования и дальнейших изменений поверхности. Поверхностные реакции, адсорбционные явления, особенности кристалло-химической характеристики в значительной степени влияют на изменение потенциала поверхности минерала.

Различие потенциалов поверхности сказывается на окислении сульфидов. Ряд исследователей, например Готтшальк и Бючлер, Уэлс (цит. в (1)), отмечали влияние контакта одного минерала с другим на процесс окисления.

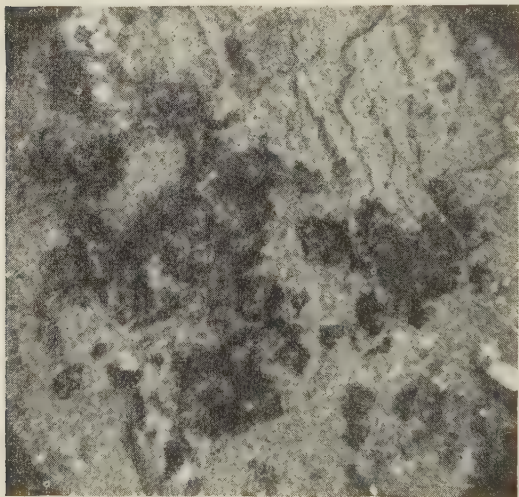


Рис. 1. Распределение продуктов окисления на гранях галенита. 50 ×

Такого рода участки поверхности минерала, на которых начинается процесс окисления, распределены пятнисто, как можно видеть на поверхности галенита (рис. 1).

Существует много данных о связи флотационных свойств поверхности с ее потенциалом. Адсорбция газов, и в первую очередь кислорода, изменяет потенциал минерала в водной среде (2). Такие флотационные реагенты, как ксантогенаты, значительно изменяют потенциал в момент закрепления их на поверхности минерала. Например, Б. Каменский и А. Помяновский (3) приводят данные о влиянии реагентов на потенциалы минералов.

Микрорадиографическим методом показана резко выраженная неравномерность распределения ксантогената как по граням минерала, так и между различными минералами флотационной пульпы (4). Применение микрорадиометрии, состоящей из одновременного соосном сочетания микроскопа и торцового счетчика β -частиц, экранированного алюминиевым листком с отверстием 0,2 мм, позволило получить данные, характеризующие следующим образом неравномерность распределения этилового ксантогената по отдельным частицам галенита флотационной крупности (в имп мин): 84, 82, 47, 200, 244, 153, 70, 47, 71, 94, 107, 49, 59.

В литературе известны многие факты (5, 6) различной флотационной а

ивности граней минерала в момент прикрепления частицы к воздушному пузырьку.

Таким образом, существует связь между неравномерностью потенциала, прикреплением флотационного реагента и актом прикрепления частицы минерала к пузырьку газа.

Мы считаем возможным следующий механизм возникновения неравномерности распределения реагента по поверхности минерала, основанный на различии потенциала возникающих микро- и макроэлементов.

Как известно, потенциалы сульфидных минералов в водных средах колеблются от 0,01 до 0,6 в. Следует заметить, что определения потенциалов минералов по существующим методикам являются неточными, так как измерение производится не сразу после обнажения поверхности, а через некоторое время (как минимум 10—30 сек.), в то время как адсорбционные процессы, изменяющие потенциал, протекают значительно быстрее. Нами было осуществлено измерение потенциалов свежеообнажаемых сульфидных минералов при помощи безынерционной осциллографической установки электрометрической входной схемой, обеспечивающей наименьшую поляризацию. Результаты измерения потенциалов получались на 5—50% выше или ниже, чем по обычным методикам.

На рис. 2 схематично показано возникновение изменения потенциала на неоднородной поверхности частицы сульфидного минерала. Возникшее электросиловое поле (порядка 0,01—0,1 в) в результате изменения потенциала, например вследствие адсорбции кислорода, влияет на дальнейшее размещение адсорбирующихся ионов или молекул. Это электрическое поле на поверхности минерала вызывает неравномерность распределения реагента на поверхности. Возникающее распределение ионов или молекул сводит к минимуму значение свободной энергии. При этом их ориентация выражена тем ярче, чем больше градиент электросилового поля.

Явления, возникающие в процессе флотации, нередко наблюдаются в неравновесных условиях.

Столкновения минеральных частиц, имеющих различные потенциалы, и физико-химическое взаимодействие со средой влияют на разность потенциалов микроучастков поверхности, а следовательно и на распределение реагента, а также и на перемещение слоев реагента с одних участков поверхности на другие, что особенно относится к перемещению реагента из верхних слоев полислоистого покрытия на еще не занятые реагентом участки поверхности.

Нами измерены импульсы тока между сульфидными минералами в момент столкновения в 0,01 *N* растворе хлористого калия. Импульсы тока, измеренные миллиамперметром типа ПМ-70, достигали 2,0—2,5 ма. При отнесении такого тока к точке контакта между минеральными частицами к толщинам адсорбированных слоев получают значительные градиенты энергии, могущие в корне изменить первоначальное распределение реагентов.

В условиях перемешивания при флотации изменения потенциала постоянно возникают в различных точках поверхности флотируемых минералов. По-видимому, это явление и обусловило неравномерное флотационное поведение одинаково обработанных частиц одного и того же минерала и микро-неравномерность распределения реагента, ранее показанную нами микро-радиографически (4).

Следует также отметить возможность влияния электрического потен-

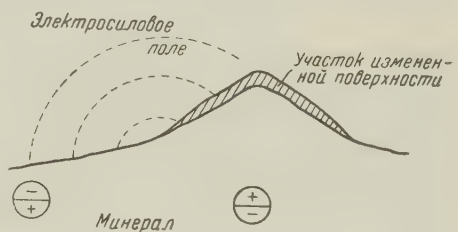


Рис. 2. Схема возникновения разности потенциала на поверхности минерала

циала на прикрепление минеральной частицы к воздушному пузырьку. Р. С. Эванс ⁽⁷⁾ обнаружил, что капля четыреххлористого углерода, касающаяся полированной железной пластинки в водной среде, вызывает возникновение значительного потенциала, причем под самой каплей находилась катодная область, а вокруг область анодного кольца, в котором происходила значительная коррозия. Наши наблюдения над процессом прикрепления воздушного пузырька к минеральной поверхности показали, что разрыв пузырька в момент прилипания начинается в какой-либо активной точке, затем этот прорыв быстро распространяется по контуру прилипания.

Вероятно, пузырек воздуха, приближаясь к поверхности минерала, вызывает изменение потенциала, которое тем выше, чем ближе пузырек к поверхности. Если при касании пузырька с поверхностью минерала в активной точке произойдет прорыв жидкой фазы и начнется закрепление, то с расширением площади прилипания пузырька к минералу градиент потенциала на образовавшейся трехфазной границе увеличивается за счет влияния газовой фазы пузырька.

Поступило
3 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Смирнов, Зона окисления сульфидных месторождений, Изд. АН СССР, 1951. ² I. N. Plaksin, S. W. Bessonov, L. R. Solowjowa, Freiburger Forschungsh., A, 33, 60 (1955). ³ Б. Каменский, А. Помяновский, Бюл. Польской Акад. наук, Отд. 3, в. 2 (1954). ⁴ С. П. Зайцева, И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шфеев, Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1957). ⁵ И. Свен-Нильсон, Сборн. Новые исследования в области теории флотации, 1937. ⁶ О. С. Богданов, Вопросы теории флотации, 1941. ⁷ R. S. Evans, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, 1937.

В. И. АВЕРЬЯНОВ

КЫНОВСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ СЕВЕРО-ВОСТОКА ТАТАРИИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 11 V 1957)

Унифицированная схема стратиграфии девона, принятая в 1951 г., в настоящее время, в соответствии с новыми материалами, подвергается пересмотру.

Результаты последних исследований девонских отложений на северо-востоке Татарии и западе Башкирии показывают, что нижнюю границу кыновской свиты следует по-прежнему проводить в основании «верхнего известняка». Такое решение вопроса подтверждается находками типично кыновской фауны как в «верхнем известняке», так и особенно в «среднекыновском», который широко развит и является маркирующим прослоем на разведочных площадях северо-западной Башкирии. Геологами Башкирского филиала АН СССР здесь определены следующие формы: *Cyrtospirifer purchisonianus* Wen., *Atrypa uralica* Nal., *Schizophoria striatula* Schl., *Lingula loewinsoni* Vern., *Atrypa tubocostata* Paeck., *Chonetipustula ilmenica* Nal. и др.

Более сложным является вопрос о верхней границе кыновской свиты. В серых и зеленовато-серых саргаевских известняках И. С. Муравьев и Е. Е. Иванов (¹) обнаружили фауну, наблюдаемую в кыновских отложениях и поэтому причислили указанные известняки к кыновской свите.

В то же время в верхней части этих саргаевских известняков геологами треста «Татнефтегазразведка» была встречена фауна саргаевского облика, а именно: *Ladogia simensis* Mark., *Lamellispirifer novosibiricus* Toll., *Timamites acutus* Keys и др. На основании этих данных ими было высказано предположение о возможной принадлежности к кыновской свите уже не всей толщи саргаевских известняков, а лишь какой-то части их.

Полученные нами данные показывают, что и подобное решение не может считаться окончательным. Толща описываемых известняков на территории северо-восточной Татарии литологически однородна и характеризуется незначительной и притом довольно постоянной мощностью, равной 8—10 м (редко более). Она по внешним признакам и каротажу четко отделяется от ниже- и вышележащих пород. В этих-то известняках Г. П. Батановой и Е. Е. Ивановым и была обнаружена разновозрастная фауна. Прослеживая ее распределение по разрезу, нельзя отметить приуроченности кыновской фауны к нижней части рассматриваемых отложений, а саргаевской — к верхней, как это следовало бы ожидать: то первая из них, в частности *Cyrtospirifer purchisonianus* Vern., прослеживается по всему разрезу известняков почти до подошвы доманиковой свиты (скважина № 19 Елабужской площади), то отдельные саргаевские формы встречаются в самой нижней части описываемых известняков вместе с представителями кыновской фауны (скважина № 34 Муслюмовской площади, скважина № 27 Ново-Мусабайской площади).

В скважине № 20 Чекмагушевской площади Г. П. Батановой в одном слое определены *Cyrtospirifer aff. purchisonianus* Vern., *Atrypa* sp., *Lamellispirifer novosibiricus* Toll. Первая форма является типичным представителем отложений кыновской свиты, а вторая — саргаевской.

Наличие таких противоречий в палеонтологической характеристике не позволяющих к настоящему времени сколько-нибудь уверенно сказать какую часть поддоманиковых известняков следует относить к кыновской свите и какую к саргаевской — при литологической однородности толщи затрудняющей проведение границы двумя этими свитами по керну и картотажу, — указывает на необходимость дальнейшего изучения указанных отложений с целью более точного определения объема свит.

Однако следует отметить, что общепринятым является проведение границ стратиграфических подразделений по появлению новых форм. Если исходить из этого принципа, то вполне справедливо полагать, что за кыновскими отложениями следует сохранить их прежний объем, т. е. нижнюю границу проводить по подошве «верхнего известняка», а верхнюю — по подошве зеленовато-серых и серых поддоманиковых известняков. Это согласуется и с требованием Всесоюзного совещания геологов 1951 г. (с отмечающим, что при выделении стратиграфических подразделений, кроме достаточного литолого-палеонтологического обоснования и определенной положения в разрезе, необходимо наличие четких границ).

Таким образом, к кыновским слоям следует относить, несмотря на имеющиеся разногласия, толщу пород, в типичном случае сложенную зеленовато-серыми и шоколадными аргиллитами с маломощными, но хорошо выдержанными прослоями карбонатных пород в нижней и средней их части. Последние содержат фауну *Cyrtospirifer munchisonianus* Vern., *Atrypa uralica* Nal., *A. tenuisulcata* Nal., *Schizophoria ivanovi* Tschern. и др., подтверждающую кыновский возраст этих образований.

В пределах северо-восточной Татарии кыновские отложения распространены повсеместно. Залегают они на подлежащих образованиях несогласно с размывом. Об этом свидетельствуют: 1) наличие в их подошве разновозрастных образований — то живецких (Елабужская площадь, скважины №№ 8, 9, 19, 14, 22 и др., Грахань, скважина № 18 и др.), то разных пластов пашийской свиты (Сарайлинская, Ново-Мусабайская площади и др.); 2) соответственно значительные колебания мощностей пашийских отложений; 3) присутствие в основании кыновских слоев кварцевой гальки (например в скважинах № 8 и 5 Елабужской площади) или конгломератов из гальки темно-серого аргиллита (в скважине № 1 Сарайлинской площади).

Фациально-литологическая характеристика кыновских отложений в пределах территории не выдерживается. В первом приближении выделяют три типа их разрезов: Муслюмовский, Сарайлинский и Елабужский.

Первый охватывает значительную восточную часть территории: Муслюмовскую, Сарманово-Рангазарскую, Мензелино-Актанышскую, Бакалинскую и др. разведочные площади Татарии и западной Башкирии.

Здесь в составе кыновской свиты довольно четко обособляются 4 пачки (снизу): 1) нижняя карбонатная — «верхний известняк» (1,5—2 м), 2) аргилло-лито-алевролитовые (5—10 м), 3) верхняя карбонатная — «среднекыновский известняк» (0—1,5 м) и 4) аргиллитовая.

Указанные пачки в пределах рассматриваемой части территории выделяются довольно строго. Границы свиты отбиваются четко: нижняя — по подошве «верхнего известняка», верхняя — по смене аргиллитов на серые и зеленовато-серые известняки саргаевской свиты. Мощность кыновских отложений колеблется в пределах 20—27 м.

В западном и северо-западном направлении от рассмотренных площадей кыновские отложения претерпевают существенные изменения.

На Сарайлинской разведочной площади и в скважинах №№ 11 и 12 (Ново-Мусабайской площади по левому берегу р. Камы (Сарайлинский тип разреза) состав кыновской свиты уже несколько иной. Так, в скважине № 3 Сарайлинской площади она имеет следующее строение (снизу): 1) известняки (аналог «верхнего известняка») мощностью около 1 м, 2) аргиллиты примерно той же мощности, 3) алевролиты с прослоями аргиллитов.

мощностью 8 м и 4) аргиллиты, мощностью 8 м. Общая мощность свиты здесь достигает 18 м.

Несколько севернее, в скважине № 1 той же площади, кыновская свита имеет трехчленное строение: внизу залегают аргиллиты (7 м), над ними песчаники (8 м) и в кровле вновь аргиллиты (7 м).

На этой площади кыновские отложения от нижележащих пашийских отделяются еще довольно четко, в силу наличия в их основании маркирующего «верхнего известняка» или характерных зеленовато-серых аргиллитов.

На Ново-Мусабайской площади количество и мощность песчано-алевролитовых прослоев в составе отложений кыновской свиты еще более увеличиваются.

В скважине № 11 этой площади верхняя половина свиты представлена переслаивающимися зеленовато-серыми аргиллитами и алевролитами в ос-

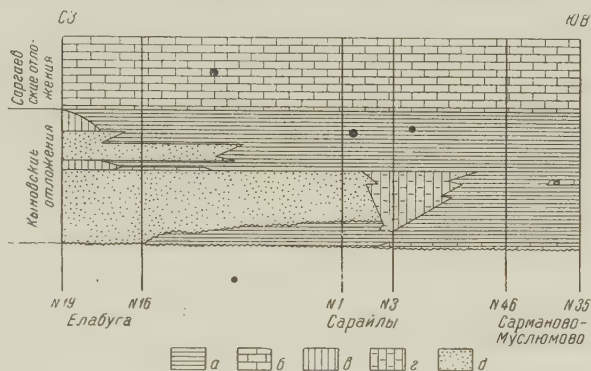


Рис. 1. Схема строения кыновских отложений северо-востока Татарии. а — аргиллиты, б — известняки и доломиты, в — алевролиты, г — алевролиты с прослоями аргиллитов, д — песчаники

новании с доломитом (аналог «среднекыновского известняка»). Ниже следуют кварцевые среднезернистые песчаники, мощностью около 7 м, в подошве сильно доломитовые, переходящие в сильно песчаные доломиты («верхний известняк»).

Таким образом, прослеживая строение кыновских отложений с востока и юго-востока на запад и северо-запад, можно отметить следующее:

1. Неуклонное, все возрастающее увеличение в составе их песчано-алевритового материала как в виде примесей в карбонатно-аргиллитовых породах, так и в виде отдельных обособленных прослоев; количество и мощность последних, а также и размерность зерен в слагающих их породах, увеличиваются в этом же направлении.

2. Мощность кыновских отложений сохраняется примерно одинаковой с мощностью, отмеченной для первого из описанных типов разрезов.

К западу от Сарайлинской и Ново-Мусабайской площадей происходит дальнейшее изменение кыновских отложений. Это наряду со слабой разбуренностью района и трудностью сопоставления фаунистически не охарактеризованных, плохо литологически выдержанных терригенных отложений обусловило разноречивость в суждениях относительно строения кыновских образований в указанной части исследуемого района. Одни исследователи (В. Н. Тихий) считали, что мощность описываемых отложений здесь резко сокращена за счет выпадения верхней их части; другие (В. И. Троепольский), наоборот, отмечали выпадение нижней части разреза свиты; третьи (И. А. Шпильман, Г. И. Котылев) указывали на вероятное отсутствие этих отложений вообще.

К настоящему времени, на основании полученных в последние годы данных, появилась возможность проследить характер изменений кыновских отложений в пространстве и на основе выявленных закономерностей прийти к выводу, что они развиты и в пределах западной и северо-западной части северо-восточной Татарии, но представлены преимущественно песчано-алевритовыми породами (Елабужский тип разрезов), что является для них необычным (рис. 1).

«Верхний известняк» во всех скважинах отсутствует, но «среднекыновский» еще местами (скважина № 16) встречается. В основании кыновских отложений залегают грубозернистые, плохо отсортированные песчаники, содержащие округлую кварцевую гальку диаметром до 5 мм и более (скважины №№ 8, 5 и др.). То же отмечено и в средней их части по скважинам №№ 31 и 15. Это наряду с сокращением мощностей пашийских отложений вплоть до полного их исчезновения бесспорно указывает на перерыв и размыв в основании кыновской свиты и в средней ее части.

Размыв кровли пашийской свиты отмечался в Приказанском и Краснокамском районах В. Н. Тихим, на юго-востоке Татарской ССР — Г. Л. Миропольской, а в пределах Западной Башкирии — С. Г. Морозовым и другими. Это свидетельствует о его региональном характере.

Казанский филиал
Академии наук СССР

Поступило
9 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. С. Муравьев, Е. Е. Иванов, ДАН, 101, № 4 (1955). ² Решения Всесоюзного совещания по выработке общей унифицированной схемы стратиграфии девонских и додевонских отложений, 1951.

А. А. АЛЕЙНИКОВ

СХЕМА СТРАТИГРАФИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ СССР И СОПРЕДЕЛЬНЫХ РАЙОНОВ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 VI 1957)

В 1953 г. ⁽¹⁾ мною были опубликованы материалы по изучению стадий осцилляций при отступании ледника в северо западной части Русской равнины. Продолжение работы на территории от Финляндии и до бассейна среднего течения р. Березины позволило установить следующую схему стратиграфии комплекса отложений, сформировавшегося при последнем оледенении (см. схему).

Как показывает схема, березинская стадия являлась самой ранней, поскольку соответствующий ей моренный горизонт по сравнению с моренными горизонтами более поздних стадий географически занимает самое южное положение, а стратиграфически — самое нижнее и залегает при этом не на межстадиальных отложениях, а на межледниковых с остатками *Brasenia purpurea*, *Typha latifolia* и других теплолюбивых растений.

Упомянутый моренный горизонт своей северной частью залегает в бассейне рр. Ловати и Зап. Двины и подстилает развитые здесь березинско-двинские межстадиальные отложения с лежащим на них более молодым стадиальным горизонтом — двинским. Отсюда он продолжается к югу и юго-востоку, в бассейн рр. Днепра и Березины, где появляется на дневной поверхности и где с ним генетически связаны пояса краевых образований — конечных морен, камов, озв и пр. Самой поздней и последней стадией в отступлении ледника являлась финская, имевшая место на территории Финляндии и смежных с ней стран (см. рис. 1).

Вместе со стадиями были выделены и интерстадиалы: березинско-двинский, двинско-лужский, лужско-невский и невско-финский. Самый ранний из них и первый после межледникового времени — березинско-двинский, длившийся при значительном отодвигании ледника от своего предельного положения к северу, судя по остаткам растений в соответствующих ему отложениях, отличался умеренно холодным климатом, сходным с современным климатом в тех же местностях. Следовавшие за ним более поздние интерстадиалы, длившиеся севернее и северо западнее при наличии находившегося неподалеку ледника, отличались более холодными климатическими условиями — субарктическими и арктическими.

Отложения позднейшей, невской стадии прикрывают широко известную мгинскую морскую толщу и идентичную с ней более мощную толщу, вновь открытую по р. Неве. Подмеченные закономерности в ходе отступления ледника и формирования оставленной им при этом толщи отложений позволили сделать важный вывод о том, что образование мгинской толщи и ее аналога по р. Неве предшествовало не невской стадии, а самой ранней — березинской. Морская толща залегает на одном стратиграфическом уровне с континентальными межледниковыми отложениями, подстилающими моренный горизонт упомянутой березинской стадии, что служит веским основанием для того, чтобы считать эту толщу одновозрастной с названными межледниковыми отложениями. Данная датировка расходится с представлением тех исследователей, которые относят мгинские слои к позднеледниковому отрезку времени ⁽²⁾.

Кроме отложений последнего оледенения (валдайского), в исследованном районе констатируются континентальные и морские межледниковые

отложения, что указывает на полное исчезновение ледника более древнего оледенения (днепровского). Доказательные следы этого бо-



Рис. 1. Стадии отступления ледника последнего оледенения на территории северо-запада СССР. Граница Бerezинской стадии потока не определена

лее древнего оледенения встречены во многих местностях на всей исследованной территории. Они представлены прежде всего выдержанным в своих разностях, мощным, весьма плотным моренным горизонтом, являющимся маркирующим в четвертичной толще. Ему иногда сопутствуют генетически связанные с ним флювиальные и лимногляциальные отложения.

Более древнее днепровское оледенение занимало большую площадь, чем последнее — валдайское (нашем понимании). Мы вправе полагать, что днепровское оледенение развивалось и исчезало последовательно. Его история также состояла из стадийных и межстадийных отрезков времени, которые в свою очередь складывались из менее значительных промежутков — осцилляторных межосцилляторных.

Изучение стадий и осцилляций этого более древнего оледенения в зоне покрывавшейся последним оледенением, затруднено из-за денудации соответствующих образований; в области же эстрагляциальной относительно последнего оледенения, но занимавшей более древним оледенением, оно возможно и необходимо. Есть основание полагать, что стадийным моренным горизонтам этого более древнего оледенения (днепровского), а равно и залегающим между ними межстадийным отложениям исследователями нередко придается самостоятельное значение и тем самым увеличивается число оледенений и межледниковых эпох. На исследованной нами территории устанавливаются следы только двух оледенений и разделявшего их межледникового века. Эти события были главным содержанием геологической истории северо-запада СССР и сопредельных районов в четвертичное время.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
18 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Алейников, ДАН, 89, № 5 (1953). ² С. А. Яковлев, Тр. ВСЕГЕИ, 17 (1956).

Таблица 1

Схема стратиграфии четвертичных отложений северо-западной части СССР

Общая шкала деления		Отделы, эпохи		Геологич. индекс		Ярусы (века)		Горизонты (время)		Слой							
Q IV		Современный голоцен		Q IV		Последни- ковый		ледниковые стадии		межста- диальные		ледниковые осцилляции		межосцилля- торные		последед- никовые	
									Финская стадия (gl III Wd ^{fn}) с рядом осцил- ляций, отмечен- ных грядами Сальпауссельке, Кейв и др. образованиями (соответствует								балтийские (древнебалтий- ские по С. А. Яковлеву) ли- торинные, по- зднеландовые

Г. А. ДМИТРИЕВ

ОБ ОДНОМ СЛУЧАЕ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЙ ТЕКТониКИ В ИНТИНСКОЙ УГЛЕНОСНОЙ СВИТЕ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 9 V, 1957)

В процессе добычи XI полого падающего угольного пласта на одной из шахт Интинского месторождения было установлено, что пласт имеет дополнительный изгиб, который в виде вала, высотой в несколько метров и шириной более 120 м, пересекает западное крыло шахты. На гипсометрическом плане вал хорошо выражен изгибом изогипс (рис. 1). Наличие вала значительно усложнило ведение горных работ, так как оно не было предусмотрено ни планом нарезки полей, ни планом обеспечения участка механизмами и транспортом. При встрече с валом прямолинейные штреки сильно изогнулись (в процессе проходки они врезались несколько раз в породы почвы и кровли не успевая за изгибом пласта). Это привело к удлинению штреков, затруднило вентиляцию выработок и нарушило рациональную работу механизмов,

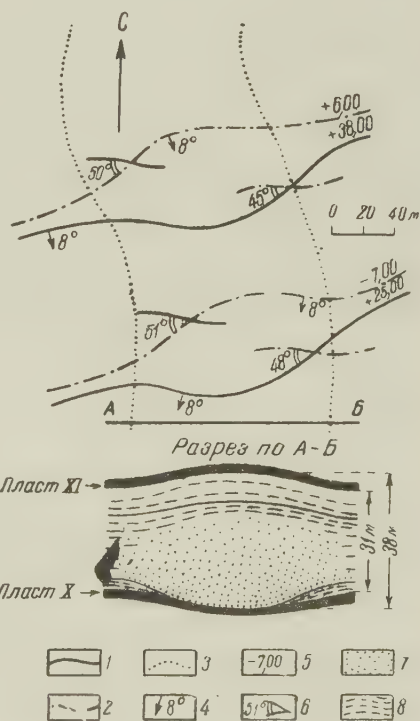


Рис. 1. Часть совмещенного гипсометрического плана и схематический разрез междупласть X и XI пластов. Угол расхождения изогипс достигает 45, 48, 50 и 51°. Межпластовое расстояние изменяется от 31 до 38 м. Мощность X пласта около 2 м. 1 — изогипса почвы XI пласта, 2 — изогипса почвы X пласта, 3 — граница зоны вала XI пласта — зона размыва X пласта, 4 — угол падения пласта, 5 — абсолютная отметка изогипс, 6 — угол расхождения изогипс, 7 — песчаники междупласть, 8 — глинистые породы междупласть

усложнило простую схему нарезки поля, уменьшило скорость и удобство движения транспорта и т. д. Естественно, что перед шахтными геологами встал вопрос о природе этого явления с тем, чтобы дать прогноз для более глубоких горизонтов нескрытой части шахтного поля. Было высказано два мнения. Первое мнение сводилось к тому, что вал представляет явление тектоническое и что он более или менее прямолинейно пройдет далее на более глубокие горизонты, располагаясь под некоторым углом к простираению пласта. Вторая точка зрения рассматривала вал как образование, предшествующее периоду накопления торфяника, давшего XI пласт, т. е. наличие вала объяснялось неровностью почвы, на которой образовался торфяник.

От второго мнения пришлось отказаться, так как при сравнении строения почвы пласта и его строения в области вала и за его пределами наблюдалась полная аналогия, т. е. в период заболачивания и накопления торфяника вал в рельефе не существовал.

Но и тектоническая точка зрения, с переходом на более глубокие горизонты, становилась весьма сомнительной потому, что все больше накапливалось данных, отрицающих тектоническую природу явления. Оказалось, что вал идет не прямолинейно, а в виде изогнутой полосы S-образной формы, т. е. он имеет форму, не совпадающую ни с одним из тектонических направлений (кливажем, осью интинской синклинали, простиранием складок и разрывов и т. д.); даже штриховка на зеркалах скольжения, которые весьма часто наблюдались в породах кровли и почвы пласта, имела направление, однообразное для всего шахтного поля, не меняющееся в зоне вала. Все это указывало на то, что вал ведет себя так, как будто он уже существовал до складчатости, т. е. что он представляет собой необычное тектоническое явление, если вообще является таковым.

Углубление на нижележащие горизонты в течение ряда лет ничего не давало, а лишь подтверждало непостоянство направления вала и невозможность предвидеть его положение на нескрытых участках, хотя ширина его оставалась примерно той же (120—125 м).

Неожиданное решение вопроса принесли горные работы соседней шахты, разрабатывающей нижележащий X пласт, отделенный от XI пласта почти 40-метровой толщей междупластья. Оказалось, что, точно следуя очертаниям вала пласта XI, в пласте X существует каналобразный размыл, выполненный полимиктовыми песчаниками. В области размыла пласт имеет совершенно четкий прогиб почвы, несколько меньший, чем высота вала. Особенно хорошо эта закономерность видна на совмещенном гипсометрическом плане X и XI пластов (см. рис. 1). Здесь видно, что каждому изгибу изогипс почвы пласта XI соответствует изгиб изогипс X пласта, обращенный выпуклостью в обратную сторону.

Из этого следует, что причина возникновения «тектонического вала» в пласте XI лежит в каналобразном размыле, выполненном песчаником, так как он был образован до начала отложения торфяника XI пласта. Причиной появления вала нужно считать меньшую степень уплотнения песчаников зоны размыла по сравнению с соседними песчано-глинистыми породами междупластья. Это явление часто наблюдается в миниатюре в глинистых слоях, содержащих линзы песчаника, гальки и конкреционные образования (см. ⁽¹⁾, стр. 90, 179, 192, 269). В нашем случае это явление гораздо большего масштаба, захватывающее толщу пород в несколько десятков метров, но также обусловленное различной способностью осадков к уплотнению (дифференциальное уплотнение) под действием гравитационной силы, возникающей с отложением вышележащих пластов.

Процессы диагенеза, приводящие к усложнению тектонических структур, могут относиться к тектоническим явлениям условно, поскольку они в некоторой степени изменяют строение земной коры. Поэтому явления такого порядка можно назвать явлениями диагенетической тектоники или диагенетических дислокаций.

Нам кажется, что явления диагенетических дислокаций распространены в природе гораздо шире и имеют большее значение, чем это считалось доселе. В частности для уже затронутого вопроса о различной степени уплотнения осадка. Для угленосных отложений это имеет большое значение при решении тектонических вопросов: так, различная мощность междупластий обычно рассматривается как следствие различного геотектонического режима соответствующих участков в процессе отложения осадков. Между тем, совершенно очевидно, что при различном фациальном составе толщи междупластья, даже при одинаковой исходной мощности после диагенеза конечная мощность междупластья будет различна в зависимости от способности осадков к уплотнению. Более того, сам процесс уплотнения

палеогеновых горизонтов

газа	в см ³					Парциальная упругость, ат					Общая упругость, ат	Давление на углерод, бора, ати	Содержание тяжелых углеводородов, %	
	CO ₂	CH ₄ + +т.у.*	N ₂	Ar	He	CO ₂	CH ₄ + +т.у.*	N ₂	Ar	He				
х отложений														
20	8,0	511,3	50,7	0,45	0,11	—	31,2	5,8	0,038	0,017	37,0	58,9	—	—
33	4,0	843,2	149,4	1,39	1,0	—	63,2	19,4	0,118	0,015	82,7	91,2	2,2	—
38	1,5	248,3	39,8	0,21	0,18	—	17,4	7,1	0,018	0,028	24,5	102,4	—	—
59	4,1	376,9	69,3	0,43	0,27	—	29,3	9,2	0,037	0,040	38,6	82,7	—	—
15	26,6	1202,3	33,7	0,12	0,18	0,1	77,0	3,7	0,010	0,028	80,8	96,7	—	—
ожений (зеленая свита)														
34	2,3	298,3	167,8	1,79	0,15	—	14,3	15,8	0,153	0,023	30,1	44,3	0,21	—
28	4,9	1163,9	53,9	0,96	0,36	—	74,0	5,8	0,082	0,055	79,9	73,4	6,1	—
27	5,3	814,3	65,3	0,84	0,23	—	49,5	6,9	0,072	0,035	56,5	62,1	5,7	—
29	0,9	819,0	90,7	1,0	0,27	—	49,5	9,7	0,083	0,042	59,3	53,5	5,2	—
14	20,0	874,3	37,8	0,26	0,14	0,1	59,3	4,5	0,022	0,022	63,9	59,8	6,7	—
16	11,0	1076,4	13,8	0,63	0,17	—	74,3	1,9	0,051	0,026	76,3	90,8	7,4	—
10	6,4	839,1	68,6	0,81	0,09	—	54,7	8,2	0,070	0,014	63,0	143,8	—	—
107	11,8	1253,2	41,8	0,13	0,11	—	81,5	5,0	0,011	0,017	86,5	154,5	—	—
112	6,7	909,1	40,8	0,29	0,11	—	58,5	4,6	0,025	0,014	63,1	68,7	0,5	—
й (хадумский горизонт)														
123	4,7	901,5	33,1	0,52	0,22	—	52,0	3,8	0,017	0,035	55,8	52,2	0,21	—
119	5,5	1072,4	12,5	0,43	0,21	—	71,0	1,4	0,021	0,035	71,5	65,6	—	—
111	11,0	947,5	48,8	0,54	0,11	—	61,5	5,8	0,030	0,017	67,4	65,2	нет	—
119	9,1	965,6	32,9	0,20	0,19	—	59,5	4,6	0,017	0,029	64,4	58,6	—	—
111	7,8	1509,1	33,5	0,40	0,17	—	115	3,9	0,020	0,025	118,4	116,3	0,4	—
109	9,4	1484,9	72,4	1,12	0,14	—	112	8,6	0,039	0,021	120,7	118,3	0,8	—
109	4,1	942,6	80,8	0,37	0,09	—	61,4	9,0	0,018	0,012	70,4	66,4	—	—
111	14,8	907,1	65,8	0,24	0,11	—	59,2	7,5	0,012	0,014	66,7	62,7	—	—
109	1,9	914,0	46,9	0,19	0,03	—	61,0	5,5	0,010	0,011	66,5	62,2	0,8	—
108	17,6	959,5	55,6	0,23	0,03	—	61,5	6,5	0,013	0,011	68,0	61,0	—	—
108	5,3	1053,3	5,8	0,51	0,05	—	67,5	0,6	0,263	0,007	68,2	67,8	—	—
112	5,6	1051,7	62,3	0,29	0,13	—	63,7	7,8	0,015	0,019	77,5	71,5	—	—
113	2,0	935,9	16,4	0,53	0,16	—	63,8	1,9	0,027	0,023	65,8	64,0	—	—
116	5,2	1011,8	23,5	0,32	0,17	—	63,8	2,7	0,016	0,024	66,5	64,0	—	—

будет являться своеобразным геотектоническим фактором, равнозначным опусканию участка земной поверхности. Если учесть, что торфяники, переходящие в ископаемое состояние, уменьшают свою мощность в несколько раз при превращении в каменный уголь (Д. В. Наливкин считает степень уменьшения десятикратной), а суммарная мощность угольных пластов многих месторождений измеряется десятками, а иногда сотнями метров, то опускание поверхности участка земной коры благодаря уплотнению органической массы должно измеряться многими десятками метров и даже, может быть, сотнями метров (учитывая уплотнение вмещающих песчано-глинистых толщ). При определенном времени уплотнения этот процесс может проявиться не в опускании поверхности, а в движении пород в некотором объеме земной коры.

Мы дали описание одного случая диагенетической тектоники в интинской угленосной свите с тем, чтобы иметь повод обратить внимание на большую роль, которую могут иметь диагенетические явления в процессах тектонических. Диагенетические дислокации довольно широко распространены в угленосных толщах; ими объясняются разнообразные структурные особенности, которые несмотря на внешнее сходство не могут быть отнесены к тектоническим дислокациям, так как они происходили либо еще в процессе накопления осадка, либо вскоре после его отложения, когда он еще не был литифицирован и обладал подвижностью и пластичностью.

Кроме того, известны случаи перераспределения материала в пластах глин благодаря различной нагрузке, приводящие к образованию раздувов и пережимов⁽²⁾, а также сложные складчатые дислокации в толщах гипса, доломитов и других пород⁽¹⁾, происходящие благодаря процессам перекристаллизации, гидратации и дегидратации или по другим нетектоническим причинам.

Таким образом, существует обширная группа явлений, изменяющих и усложняющих строение земной коры. В миниатюре и при детальных шахтных исследованиях они наблюдаются довольно часто, и несомненно, что, проявляясь в больших масштабах, они могут привести к процессам, которые можно назвать тектоническими.

Из этого следует, что благодаря явлениям диагенетических дислокаций фациальные особенности горных пород могут быть непосредственной причиной тектонических движений, а некоторые тектонические явления, имевшие место в прошлые геологические эпохи, несомненно могли быть обусловлены такими диагенетическими процессами. Особенно это может быть справедливо для областей накопления торфов и глин, которые в процессе превращения в уголь и аргиллиты особенно сильно уменьшают свой объем.

Во многих случаях не объяснимые с точки зрения тектоники структуры в области платформ (когда при наличии спокойно лежащих на фундаменте пород вышележащие породы довольно сложно дислоцированы) могут быть вызваны именно диагенетическими дислокациями.

Современные колебания участков земной поверхности могут легко объясняться наличием современных диагенетических дислокаций, идущих в приповерхностных участках земной коры, и поэтому все материалы по сравнительной нивелировке должны критически рассматриваться с учетом геологических условий участка земной коры, на которой они производятся. Может оказаться, что не движения глубокого фундамента, а диагенетические процессы вблизи поверхности являются источником этих «неотектонических» явлений.

Ленинградский горный институт
им. Г. В. Плеханова

Поступило
8 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Шрок, Последовательность в свитах слоистых пород, ИЛ, 1950
² М. В. Муратов, Тр. Моск. геол.-разв. инст. им. С. Орджоникидзе, 29 (1956).

П. К. ИВАНЧУК и Д. Д. НАКОРЯКОВ

О СТРОЕНИИ ВОСТОЧНОГО БОРТА ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 11 V 1957)

Восточной, в то же время естественной границей Западно-Сибирской низменности на значительном протяжении можно считать р. Енисей. Если о геологическом строении долинной части р. Енисея в среднем и нижнем его течении можно было судить по отдельным береговым обнажениям, то представление о землях, расположенных на левом берегу реки, было неяс-

ным. В некоторых пунктах в долинах рек — притоков р. Енисея — были известны только выходы верхнемеловых отложений.

В 1956 г. впервые в пределах значительной по своим размерам площади, расположенной между р. Кас на юге и р. Турухан на севере были заложены три опорные скважины: у пос. Александровск на р. Кас, у пос. Келлог на р. Елогуй и у пос. Маковское на р. Турухан (см. рис. 1). В том же году было закончено несколько профилей структурного бурения, проведенного на указанных выше реках, дополняющего и детализирующего геологическое строение района.

Южная, Касская скважина, по данным Б. А. Кузнецова, вскрыла отложения палеозоя, юры и мела, центральная — Елогуйская, по сообщениям В. Д. Накорякова, — палеозойские и юрские отложения, перекрытые толщей меловых осадков, и, наконец, забой северной, Туруханской скважины, заложенной позднее всех, находится в отложениях верхнего мела.

Палеозойские отложения встречены в Касской скважине в интервале 1665—2162 м (забой скважины на январь 1957 г.).

Они представлены красноцветным комплексом пород, состоящих из равнозернистых известковистых песчаников с прослоями аргиллитов и алевролитов и реже пропластков средне- и мелкогалечниковых конгломератов. В разрезе с глубины 1800 м отмечается загипсованность пород.

Палеозой, возможно более древний, установлен также и в Елогуйской скважине на глубине 1465 м и вскрыт на 45-метровой мощности. Здесь развиты сильно разрушенные доломиты, перекрываемые сверху маломощными алевролитами.

Непосредственно на палеозое (рр. Кас и Елогуй) залегают юрские породы. Отложения юры на юге встречены в интервале 1167—1665 м и на р. Елогуе на глубинах 1207—1465 м.

В основании касского разреза залегает песчаная толща, сложенная песчаниками и песками с прослоями аргиллитов и реже глин. В породах разреза встречаются обуглившиеся растительные остатки и прослой аргиллитов, напоминающие по своему виду углистые сланцы. Мощность толщи 1468 м. Аналогом этих пород в разрезе Елогуя можно считать толщу, состоящую из песчаников, часто косослоистых, с незначительным количеством прослоев алевролита и песка. В ней зафиксировано шесть прослоев песчаников или алевролитов, содержащих фауну пелеципод и реже белемнитов (на глубинах 1263, 1291, 1300, 1343, 1391 и 1416 м). Между пятым и шестым прослоями морских отложений имеет место чередование песчаников с прослоями углей, мощность одного из них достигает 5 м. Для остальных пачек характерно присутствие обуглившегося растительного детрита в породах, подстилающих прослой морских отложений. Мощность толщи 205 м.

Стратиграфически выше на р. Кас залегает песчано-глинистая толща, выраженная чередованием алевролитов, аргиллитов, песчаников и реже глин с прослоями бурых углей и присутствием обуглившихся растительных остатков. Мощность ее равна 330 м.

К северу, в Елогуйской скважине, верхи юры представлены глинисто-алевролитовой толщей частого переслаивания глин, алевролитов и песчаников, содержащих обломки и целые раковины пелеципод, аммонитов и ходов червей, а также фораминифер и остракод, возраст которых определяется палеонтологами как оксфорд-киммериджский. Мощность толщи измеряется всего 53 м, и такое ее уменьшение, возможно, объясняется выклиниванием и отчасти размывом пород.

В разрезе Туруханской скважины, расположенной близ Енисея, встречены аргиллиты, песчаники с прослоями бурых углей, характеризующие только верхнюю часть интервала юры.

Нижнемеловые отложения встречены в интервале 705—1167 м (р. Кас) и 698—1207 (р. Елогуй) и во всех разрезах легко подразделяются на две литологические толщи. В нижней толще в Касском районе развиты красноцветные, а в нижней ее части пестроцветные, в основном известковистые породы. Они представлены переслаиванием алевролитов, песчаников и реже глин и аргиллитов. Мощность 335 м.

В Елогуйской скважине разрез становится иным. Для него характерно переслаивание песчаников, алевролитов и реже глин, песков и известняков. Породы непостоянной известковистости, в них часто встречаются обломки и целые раковины пелеципод, фораминиферы, остракоды и ходы червей. Возраст отложений по данным микрофауны определяется как готерив. Мощность 155 м.

В Туруханском районе в скважинах колонкового бурения встречены песчаники с прослоями глин и аргиллитов. В некоторых из них встречаются раковины пелеципод. На основании спорово-пыльцевого анализа данная пачка отнесена к неокому. Мощность 110 м.

Верхняя толща нижнего мела в Касской скважине охарактеризована известковистым пестроцветным комплексом пород с преобладанием в нем алевролитов, чередующихся с глинами и песчаниками и реже аргиллитами. Мощность 127 м.

Следует сказать, что, на наш взгляд, подразделение касского разреза на две толщи в приведенном сочетании их мощностей носит условный характер.

К северу, в Елогуйском районе, аналогичная толща выражена алевролитово-песчаным комплексом пород с редкими прослоями глин и аргиллитов. В верхах и низах разреза встречаются пропластки бурых углей, в верхах также встречаются бокситосодержащие образования. В средней части отме-

чена пачка пестроцветных пород. В низах разреза отмечается непостоянная известковистость пород. Мощность 354 м.

Еще севернее, в районе Туруханска, по данным колонкового бурения нижняя часть толщ представлена глинами и аргиллитами с прослоем углей, а верхняя — глинами и песчаниками с прослоями бокситов. Мощности 325 м. По данным спорово-пыльцевого анализа последний разрез может быть отнесен к апт — альбу — баррему.

Верхние меловые отложения венчают разрез коренных пород и распространены повсеместно. Верхи толщ на севере, в Туруханском районе, представлены песками мощностью 65 м, отнесенными к датскому ярусу. Стратиграфически ниже получают развитие глины с прослоями песков, мощности 180 м (р. Кас), по данным спорово-пыльцевого анализа относимые к маастрихту. К северу (р. Елогуй) они сменяются чередованием алевролитов и песков мощностью 48 м и еще севернее (Туруханск) они переходят в пески и песчаники. Более низкие интервалы разреза характеризуются чередованием алевролитов, песков, аргиллитов, глин, реже песчаников и еще реже галечников (р. Кас). В Елогуйском разрезе, в средней и нижней части, отмечается резкое преобладание песков над остальными разностями пород. Встречены также прослои бурых углей. В нижней части Туруханского разреза получают развитие песчаники с оолитами лептохлорита и боксита, в некоторых прослоях обнаружены также раковины пелеципод. Отложения Туруханского разреза спорово-пыльцевыми исследованиями отнесены к сенону — турону — сеноману. Видимые мощности верхнего мела достигают 510 м на Турухане и равны 688 м на Елогуйе и Касе.

Сопоставление разрезов указывает, что к западу от Енисея и к северу от р. Кас континентальные, озерно-болотные образования юры, низов нижнего мела и частично низов верхнего мела сменяются морскими отложениями.

По имеющимся в настоящее время разрозненным, в основном геофизическим и лишь частично геологическим материалам вряд ли можно составить цельное представление о глубинном строении Приенисейской части низменности. Судить о поведении поверхности домезозойского фундамента района можно лишь по результатам аэромагнитных исследований и отдельным геофизическим профилям, секущим с востока на запад восточный бор низменности и приуроченным к долинам рр. Кас, Елогуй и Турухан.

Однозначным для всех трех профилей является постепенное погружение поверхности фундамента и покрывающих его пород мезо-кайнозойского чехла в западном направлении. Наиболее четкое представление о строении поверхности домезозойского фундамента дает геофизический профиль по р. Елогуй. На этом профиле на фоне общего погружения в западном направлении вырисовываются три наиболее приподнятых участка фундамента.

На востоке, на отрезке устье р. Елогуй — фактория Елогуй, глубина залегания фундамента по геофизическим данным не превышает 700 м, а далее, вверх по течению р. Елогуй (в юго-западном направлении), наблюдается резкое его погружение. Второе, сравнительно высокое наложение фундамента намечается на юго-западном окончании профиля в верхнем течении р. Елогуй. Максимальная глубина залегания его здесь исчисляется в 1500 м.

В средней части профиля, в районе устья р. Келлог (левый приток р. Елогуй), предположительно намечается третье воздымание фундамента с глубиной его залегания около 2000 м. На всем остальном протяжении профиля амплитуда прогиба фундамента, по-видимому, не превышает 2500 м.

Первые, весьма предварительные сведения о тектоническом строении мезо-кайнозойского комплекса Приенисейской части низменности получены в результате развернувшегося в 1956 г. профильного структурно-поискового и опорного бурения. Данные структурно-поисковых скважин, заложенных по рр. Кас, Елогуй и Турухан, свидетельствуют о постепенном погружении мезо-кайнозойских отложений в западном направлении и одновременно постепенном увеличении в этом направлении их мощностей. На р. Кас в 25 км восточнее поселка Александровский шлюз, и на р. Елогуй, в 15 км

к северо-востоку от пос. Келлог, по верхнемеловым отложениям намечаются незначительные антиклинальные перегибы.

Существенным в тектонике мезо-кайнозойского чехла района является установление резкого углового несогласия и, возможно, значительного стратиграфического перерыва на границе юрских и меловых отложений в разрезе, вскрытом Елогуйской опорной скважиной. Здесь горизонтально залегающие меловые отложения подстилаются юрскими осадками, имеющимися на глубине 1210 м углы падения до $70-80^\circ$ с постепенным выполаживанием их по мере углубления до $3-5^\circ$ (на глубине 1400 м).

На наш взгляд, скважина вскрыла какую-то часть флексурного перегиба, возникшего в результате подвижек фундамента в конце юрской эпохи, что можно рассматривать, как один из возможных вариантов построения.

В исследуемом районе к северу, к северо-западу от территории, охваченной бассейном р. Кас, широко развиты благоприятные для нефтегазообразования морские и прибрежноморские осадки, мощность которых возрастает к северу.

Значительный объем в разрезе занимают породы с хорошими коллекторскими свойствами.

Имеются косвенные благоприятные гидрохимические показатели. Например, в Елогуйской опорной скважине с глубины 1000 м в фильтрах глинистого раствора отмечается увеличение ионов хлора в 2—3 раза по сравнению с вышележащими интервалами разреза.

В Елогуйской опорной скважине по данным газового каротажа присутствует два аномалийных участка с газосодержанием 15 и 32 см³/л, приуроченных соответственно к интервалам 837—865 и 1060—1160 м.

Тектоническая мобильность района и имеющиеся указания о наличии структур 3-го порядка позволяют рассматривать эту территорию как благоприятную для поисков сводовых и стратиграфически экранированных залежей нефти и газа к северу и северо-западу от бассейна р. Кас в пределах площадей развития морских отложений юры и нижнего мела.

Поступило
9 V 1957

Я. Е. ПАЩЕНКО

НИЖНИЙ ПАЛЕОЗОЙ И ПРОТЕРОЗОЙ НА ОСТРОВЕ САХАЛИНЕ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 28 VII 1957)

В строении острова Сахалина принимают участие древние метаморфические породы, возраст которых предположительно определяется как палеозойский. Эти породы имеют сравнительно широкое развитие (примерно, на одной трети острова). Обнажаются они в центральной части восточного побережья (Восточно-Сахалинский хребет), в Чеховском горном хребте Южного Сахалина и на Тонино-Анивском полуострове. Изучением их в прошлом почти не занимались, так как основное внимание уделялось третичным отложениям, в связи с их нефтеносностью и угленосностью. Между тем, эти породы имеют большое значение для уяснения геологии острова, не только в связи с своим широким развитием, но и в связи с тем отложением, которое они занимают в общем стратиграфическом разрезе, а также возможной приуроченности к ним месторождений полезных ископаемых.

Описываемые отложения представлены в районе с. Мало-Тымово (Северный Сахалин) двумя мощными свитами, залегающими друг на друге с угловым несогласием. Нижняя, более древняя, сложена кристаллическими сланцами и палеонтологически немая, а верхняя — кварцитами, яшмами, кремнистыми сланцами с прослоями и линзами мраморовидных известняков и вулканическими туфами. В яшмах найдены сильно перекристаллизованные радиолярии *Sphaeroidea* (определения Р. А. Липманова в известняках — остатки члеников криноидей (?). Мощность свит большая, но точно не установлена.

Весь комплекс пород сильно метаморфизован и раздроблен. Складчатые структуры имеют северо-западное простирание и очень сложный характер, будучи нарушены многочисленными разрывами. Складки, как правило, сильно сжаты, с крутыми углами падения ($70-80^\circ$), причем такие породы, как кремнистые и серицитовые сланцы, часто гофрированы и образуют многочисленные мелкие вторичные формы складчатости.

Более молодые породы, меловые и третичные, как подмечено в северной части острова некоторыми исследователями, огибают выходы этих древних пород, меняя свое простирание в соответствии с контурами массива. Е. М. Смехов⁽¹⁾ характер линии надвига меловых отложений Камышевого хребта также объясняет наличием древних пород на востоке острова, которые являлись «упором, оказавшим сопротивление движению масс с запада на восток».

Эти породы, относимые условно к палеозою, прорваны пироксеновыми и альбитизированными диабазами, порфирами и порфиритами, залегающими в форме жил и значительно реже в форме пластовых залежей.

На контактах магматических пород замечается слабое оруденение.

В литературе по геологии северной части Сахалина можно найти указания на наличие в составе этих древних пород песчаников, но последующие исследования песчаников нигде не обнаружили. Причиной проникновения в литературу ошибочных данных являлось то, что в первую стадию геоло-

гического изучения острова к палеозою ошибочно относили мезозойские песчаники и сланцы, возраст которых впоследствии после детальных исследований был определен как верхнемеловой.

Изучение этих пород в Чеховском хребте, произведенное автором, показало, что в состав нижней древней толщи здесь входят также графитовые, актинолитов-хлоритовые и гематитовые сланцы. Кроме того, в составе ее принимают участие зеленокаменные породы.

Разрез толщи в Чеховском хребте Южного Сахалина следующий (снизу вверх):

Н и ж н я я с в и т а. Нижняя часть свиты представлена сланцами серицитов-хлоритовыми, кварцито-хлоритовыми, хлоритовыми, актинолитов-хлоритовыми, серицитовыми, перемежающимися между собой, которые местами обогащены гематитом Мощность 500 м

Верхняя часть сложена хлоритовыми сланцами, содержащими тонкие прослойки кварцитов Мощность 800 м

Свита пересечена жилами амфиболитов.

С породами свиты связаны небольшие месторождения графита и марганца, а также зона незначительного халькопиритового оруденения.

С р е д н я я с в и т а. Свита залегает на нижележащей со скрытым несогласием. Нижние горизонты ее сложены слабо измененными глинистыми сланцами (500 м), средние — кварцитами и хлоритовыми сланцами — (300 м) и верхние — графитовыми и хлоритовыми сланцами и известняками (700 м).

В е р х н я я с в и т а. Нижняя часть свиты состоит из графитовых сланцев, переслаивающихся внизу с кварцитами (500 м), а сверху — с хлоритовыми сланцами (900—950 м).

Верхняя часть сложена кварцитами (500 м), графитовыми сланцами (100—120 м) и хлоритовыми сланцами (500 м).

Общая мощность толщи около 5500 м. Обнажается она в ядре антиклинали, слагая ее восточное крыло. Западное крыло срезано дизъюнктивным нарушением, оконтуривающим с востока Южносахалинскую тектоническую депрессию.

Метаморфические породы толщи пересечены жилами кварца, содержащими местами включения пирита и халькопирита, а также марганцевые минералы. В наиболее поднятой части структуры обнажаются породы типа инъекционных гнейсов, что заставляет предполагать наличие здесь на небольшой глубине сравнительно мощной гранитной интрузии.

Южнее несогласно на этих породах залегает вторая толща, имеющая меридиональное простираание и состоящая снизу вверх из кварцитов, диабазовых аггломератов, песчаников, сланцев и известняков.

На Тонино-Анивском полуострове с угловым несогласием на породах второй толщи залегает третья толща северо-восточного простираания, представленная графитовыми сланцами, с прослоями песчаников и местами известняков, перекрытая туфовыми и аггломератовыми сланцами. В основании ее залегает базальный конгломерат с галькой кварцитов и хлоритовых сланцев.

Эта толща прорвана небольшими гранитными интрузиями, с которыми связаны имеющиеся здесь незначительные месторождения халькопирита.

На размытой поверхности метаморфических пород залегают конгломераты третичного возраста с фауной моллюсков.

Метаморфические породы Сахалина похожи на нижнепалеозойские и протерозойские породы Приморского края и Малого Хингана, но отличаются от них значительно большей метаморфизацией. Имеется аналогия также в составе пород и стратиграфии. На Сахалине мы также имеем две свиты, представленные кристаллическими сланцами, графитовыми сланцами, кварцитовыми сланцами и гематитовыми сланцами. Последние для древних пород юго-востока Азии представляют руководящий стратиграфи-

ческий горизонт и дают основание для отнесения возраста этих пород к определенному времени.

Возраст метаморфических пород Приморского края и Малого Хинганского долгие время был не вполне ясен в виду отсутствия в них каких-либо палеонтологических остатков. Только после находок в Лондоковской свите Спасского района (Приморский край) кембрийских водорослей и остатков трилобитов (³, ²), а в рудоносной свите Малого Хингана — остатков фауны нижнекембрийских пелиципод с хитиновой раковиной (⁴) стало ясным, что эти отложения в своей нижней части являются протерозойскими.

Если сопоставить метаморфические породы Сахалина с палеозоем Северо-восточной Японии, который изучен хорошо и охарактеризован фаунистически, то бросается в глаза резкая разница в составе пород и степени их метаморфизации. Палеозой Японии представлен в основном известняками, конгломератами и сланцами, которые существенно отличаются от сильно метаморфизованных пород Чеховского хребта.

Аналогичные Чеховскому хребту породы встречаются лишь на острове Хоккайдо, где они отнесены японскими геологами (⁵) к докембрию. Они представлены кварцево-кремнистыми, серицито-кварцевыми, графито-кварцевыми, хлоритовыми и амфиболитовыми сланцами, филлитами, кристаллическими известняками. В породах встречается много линз основных и ультраосновных пород, представленных серпентинитом и метаморфизованным долеритом.

Все это заставляет нас считать, что возраст древних метаморфических пород Чеховского хребта не моложе нижнего палеозоя. Нижняя часть и (Нижняя свита) относится, вероятно, к протерозою. Не исключена возможность протерозойского возраста и для некоторых других вышележащих свит.

Поступило
4 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. М. С м е х о в, Геологическое строение и нефтеносность, юго-западной области Северного Сахалина, М., 1941. ² Н. А. Б е л я е в с к и й, Матер. по геол. и полезным ископ. Восточной Сибири и Дальнего Востока, в. 1, 6 (1956). ³ П. Н. К р о п о т к и н, ДАН, 69, № 2, 241 (1949). ⁴ К. А. Л ь в о в, Сов. геол., сборн. 55, 69 (1957). ⁵ М. Сузуки, Геология и минеральные богатства острова Хоккайдо, 1935 (на японском языке).

Г. Н. ПОРЫВАЕВА

К ВОПРОСУ О КОНТАКТОВОМ МЕТАМОРФИЗМЕ УГЛЕЙ САХАЛИНА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 17 VII 1957)

Высокое качество среднемиоценовых углей центральной части западного побережья Сахалина по сравнению с одновозрастными углями других районов острова связывается многими геологами с широким распространением здесь изверженных пород, прорывающих угленосные отложения. Однако специальных работ, подтверждающих это заключение, не проводилось. В СССР проводились работы по изучению контактового метаморфизма углей рядом исследователей (^{1,4-8}).

В работе Л. Ф. Думлер (³) сделана попытка наиболее полного освещения этого явления, но, к сожалению, не прослежено изменение свойств угля по спекаемости, теплотворной способности и толщине пластического слоя при переходе от так называемых «коксовых» углей, находящихся в зоне воздействия тепла изверженных пород, к газовым, расположенным у почвы угленосного горизонта, и не испытанных контактового воздействия интрузий.

При работе над качественной характеристикой углей шахты № 15, расположенной в Лесогорском районе Сахалина, встретилась необходимость дать оценку углям, подвергнутым воздействию интрузивного тепла. Если уголь под действием тепла изверженных пород повышает степень метаморфизма, т. е. из газового переходит в жирный и коксовый, то где-то между зоной газового угля и интрузией расположена зона углей, обладающих повышенными спекаемостью, вспучиваемостью и теплотворной способностью по сравнению с исходным газовым углем.

В исследуемом случае интрузивная порода долеритового состава вторглась узкой жилой снизу вверх и смяла пласт угля от почвы до кровли (рис. 1). Уголь вблизи ее ооксован на 0,8—2,1 м, переход от кокса к углю четкий (рис. 2). Было проведено опробование угля вблизи жилы небольшой мощности (1,5—2 м) по одной угольной пачке тремя профилями по 12—20 м, условно обозначенными ИН-1, ИН-2, ИН-3 (см. схему опробования, рис. 1). Результаты исследования сведены в табл. 1, в которой для сравнения приведены данные для угля этой же пачки пласта, находящегося вне зоны воздействия тепла интрузии. По данным таблицы составлены графики изменения свойств угля вблизи интрузии (рис. 3).

Исследование показывает, что несмотря на малую мощность интрузии, уголь на значительном расстоянии от нее носит следы теплового

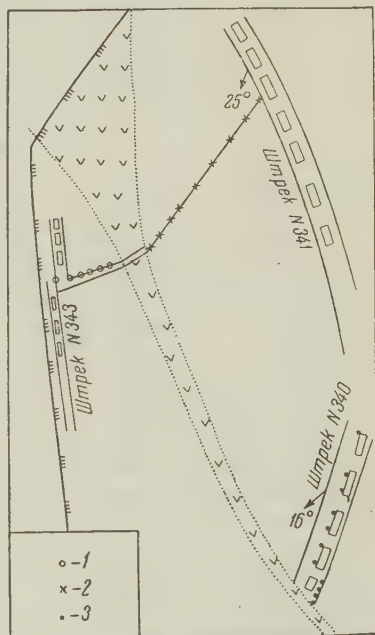


Рис. 1. План опробования угля вблизи интрузии: 1 — интрузия 1, 2 — интрузия 2, 3 — интрузия 3

Расстояние от интрузии, м	Уд. вес органич. массы	W ^a	A ^c	V ^г	Q ₆ ^г кал/кг	Спекаемость	Характер коксов. королька
		в процентах					

Интрузия 1

1	1,46	1,3	56,0	12,2	—	Не спекш.	Порошок
1,5	1,41	1,7	6,6	29,3	8391	7,7	Спекш.
2	—	1,8	5,4	29,4	—	—	„
3	1,34	1,7	7,7	29,6	8360	9,4	„
6	—	1,5	4,4	29,9	—	—	„
12	1,28	1,6	7,9	28,5	8436	7,9	„

Интрузия 2

0,5	—	1,1	25,3	5,2	—	Не спекш.	Порошок
0,75	1,38	1,5	23,6	12,1	—	" "	"
1,5	—	1,5	10,4	10,4	—	" "	"
2,25	1,30	1,4	6,9	20,4	8304	" 2,2	слипш.
3	—	1,5	5,9	28,7	—	—	"
4	1,29	1,6	4,9	29,3	—	—	"
7	—	1,4	11,4	31,3	8348	9,5	"
20	1,27	1,6	7,0	31,1	8464	10	"

Интрузия 3

0,5	1,43	1,3	25,0	10,0	—	Не спекш.	Порошок
1	1,37	1,7	21,0	10,5	—	" "	"
1,5	1,32	1,7	24,1	21,0	—	" "	"
2,5	1,30	1,8	6,2	29,6	8364	" 8,3	Спекш.
5,5	1,30	1,7	6,8	30,7	8389	9,1	"
12	—	1,4	11,3	30,8	—	—	"
20	1,26	1,5	7,1	32,8	8460	13	"

Уголь, не подвергавшийся действию интрузивного тепла

Из лавы 344	1,27	1,8	12,0	36,6	8441	17	спекш. вспуч.
Из лавы 345	1,27	1,5	8,0	37,1	8454	24	" "

Примечание. Высокая зольность проб в непосредственной близости от интрузии (до 1,5—2 м) объясняется минерализацией ооксованного слоя угля. Некоторое повышение в выходе летучих веществ объясняется тем же.

воздействия: при удалении на 20 м выход летучих веществ увеличивается от 5 до 33%, а спекаемость от 0 до 10—13, не достигая характерной для данного пласта спекаемости 18—20 и выхода летучих веществ 37%. Уголь,

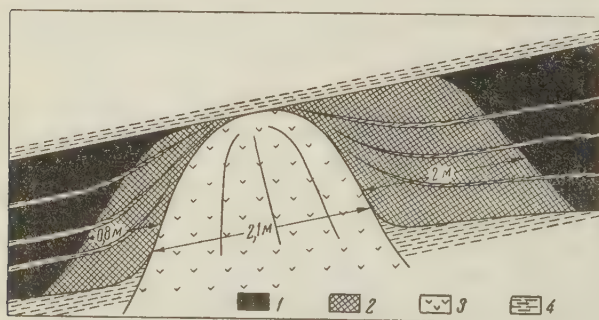


Рис. 2. Схематический разрез нарушения угольного пласта изверженной породой: 1 — уголь, 2 — кокс, 3 — изверженные породы, 4 — углистый сланец

расположенный на расстоянии 20 м от интрузии, потерял свойства плавления и вспучивания.

В данном случае нормальный метаморфический ряд марок угля (А) — Т — ПС — К — ПЖ — Г, хорошо прослеживаемый по выходу летучих веществ, совершенно не прослеживается по свойствам спекания. По спекаемости можно отметить наличие

марок (А), Т, ПС, Г, т. е. полное выпадение марок коксовых и жирных углей. Это подтверждается характером коксовых корольков — спекшихся, но совершенно не вспученных. Теплотворная способность угля на всем

протяжении от интрузии до 20 м не превышает теплотворной способности газового угля.

Указанные угли марок А, Т, ПС, расположенные в 0,2 м от интрузии, могут быть так названы совершенно условно, так как фактически это зона ооксованного угля, представляющего полукоксы с различным выходом летучих веществ.

Для наглядного сравнения разницы в явлениях метаморфизма естественного ряда и контактового нами составлен график (рис. 4). Пунктирной линией показано, как изменяются свойства сахалинских углей в ряду естественного метаморфизма Т — ПС — К — ПЖ — Г (кроме удельного веса, данные которого для сахалинских углей отсутствуют и сравниваются с данными углехимической карты Донбасса) (2).

Изменение свойств угля было прослежено по пластометрическим показателям, выходу продуктов полукоксования и анализу первичного дегтя, результаты исследования которых приведены в табл. 2—4.

Уголь, подвергнутый воздействию интрузивного тепла, имеет более низкие показатели толщины пластического слоя и усадки. При полукоксовании он дает меньший выход пирогенетической воды, дегтя и газа и больший выход полукоксы по сравнению с углем, не подвергавшимся этому воздействию. Это явление должно быть учтено при определении запасов коксующихся углей и при использовании их в коксовой шихте.

Сделанные нами наблюдения пласта угля в месте нарушения его интрузией и изучение строения ооксованного угля под микроскопом позволяют сделать ряд выводов. Структура ооксованного угля по всей зоне ооксования вблизи изверженной породы пузыристая; поры, или ячейки кокса, имеют округлую овальную форму. В целом кокс имеет вид застывшей вязкой пены. Это говорит о том, что уголь при нагревании после вторжения в него интрузивного тела плавился

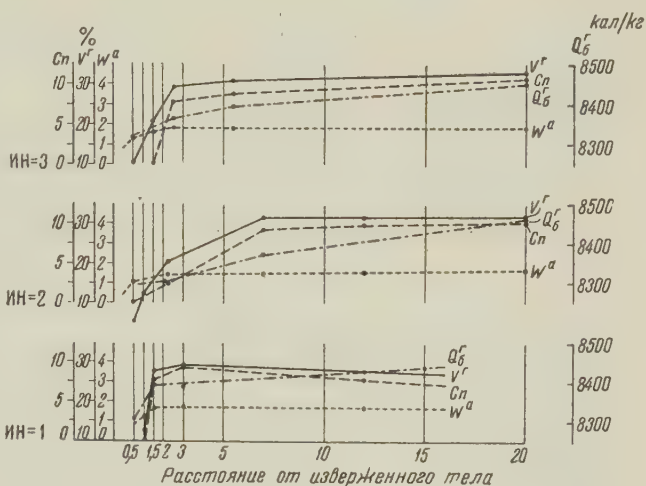


Рис. 3. График изменения свойств угля вблизи интрузии

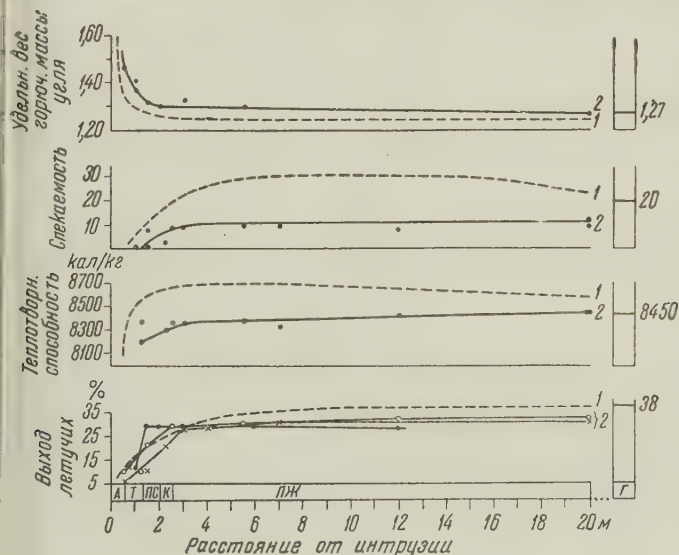


Рис. 4. Сравнение изменений свойств угля в ряду естественного метаморфизма (1) и под влиянием тепла интрузии (2)

Таблица 2

Место взятия пробы угля	Спекаемость	Пластометрия		Характер коксов. королька	Вид кривой
		Х	У		
Из лавы 344	17	41	13	Трещиноватый, мелкопористый, сплавл.	Пологая, слабо-волнистая
Из лавы 305	18,7	40	14	То же	То же
Из лавы 345	24	36	14	" "	" "
В 20 м от интрузии 2	10	37	7	Трещиноватый, слабо-спекшийся	Полого падающая
В 20 м от интрузии 3	13	32	5	То же	" "

Таблица 3

Место взятия п робы угля	Влага		Полу- кокс	Деготь	Газ + потери (по разности)	Деготь на го- рючую массу	Характер полукокса
	аналити- ческая	пирогене- тическая					
в процентах							
Из лавы 344	1,8	2,2	75,9	13,6	6,5	16,0	Спекш. вспуч.
Из лавы 345	1,5	2,3	76,1	13,5	6,6	14,9	„ „
Из лавы 305	1,5	2,1	76,9	12,5	6,1	14,7	„ „
В 20 м от интрузии 2	1,6	0,9	33,0	10,5	4,0	11,4	Слабо спекш.
В 20 м от интрузии 3	1,5	1,0	82,5	11,0	4,0	12,0	Спекш. плотный

Таблица 4

	Уголь из лавы 344	Уголь в 20 м от интрузии
Удельный вес	—	0,972
Содержание (в % на безводный деготь):		
Вещества, нерастворимые в бензоле	0,3	0,14
Парафины		
Асфальтены	3,5	4,7
Кислые смолы	11,2	8,0
Основания	17,1	14,8
Фенолы	1,1	2,0
Нейтральные масла	8	9,8
Силикагелевые смолы	50	51
+ потери (по разности)	6,1	9,6

с выделением газообразных продуктов. В этом состоянии и произошло, очевидно, затвердевание угольной массы и образование пористого кокса.

Наблюдаемый результат плавления и вспучивания угля с образованием кокса мог иметь место только в том случае, если уголь до момента интрузии уже обладал способностью переходить в пластическое состояние. Если бы уголь при этом имел низкую степень метаморфизма, т. е. был бурым или длительно-пламенным неспекающимся, то он под действием тепла интрузии

вадал бы кокс совершенно другого строения, характерный для неспекающихся углей, и пористость тогда имела бы вид трещин высыхания и сокращения.

Из всего вышеизложенного следует, что одного тепла интрузивных тел недостаточно для того, чтобы уголь из газового превратился в жирный или коксовый, а отощение его объясняется температурным прогревом. Следовательно, одним воздействием тепла интрузивных тел нельзя объяснить появление высоких качеств углей центральной части западного побережья Сахалина, и появление их следует связывать с какими-то дополнительными геологическими факторами.

Сахалинский комплексный научно-исследовательский институт Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Гапеев, Твердые горючие ископаемые, 1949. ² Геологоуглехимическая карта Донбасса. в. 8, 1954. ³ Л. Ф. Думлер, Тр. лаб. геол. угля АН СССР, в. 2 (1954). ⁴ Ю. А. Жемчужников, Общая геология ископаемых углей, 1948. ⁵ С. В. Оbruchев, Тунгусский бассейн, 1932. ⁶ И. С. Пельдяков, Месторождения ископаемых углей, 1954. ⁷ Г. Л. Стадников, Происхождение угля и нефти. Изд. АН СССР, 1937. ⁸ М. Л. Шорохов, Сборн. Угленосные районы Сибири, 1933.

А. В. ХИЖНЯКОВ и Е. Ф. ЧИРКОВА-ЗАЛЕССКАЯ

К СТРАТИГРАФИИ НИЖНЕДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПОДОЛЬСКОГО ПРИДНЕСТРОВЬЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 9 V 1957)

В комплексе преимущественно морских карбонатных отложений девонской системы, развитых на юго-западной окраине Русской платформы, континентальные нижнедевонские осадки резко выделяются благодаря их терригенному составу и красноцветной окраске. Они имеют широкое распространение в пределах Подольского Приднестровья, где образуют многочисленные выходы на дневную поверхность в береговых склонах Днестра и его левых притоков.

Однообразная в литологическом отношении толща нижнедевонских пород представлена переслаивающимися между собой песчаниками, алевролитами, алевролитистыми глинами и аргиллитами. Соотношение песчано-алевритовых и глинистых образований в различных частях этой толщи не отличается постоянством. В общих чертах нижняя, большая ее часть характеризуется относительным преобладанием глинистых пород над алевроито-песчаными; верхняя, меньшая часть толщи отличается преимущественным распространением песчано-алевритовых образований.

Красноцветные песчано-глинистые осадки нижнего девона, обнажающиеся в Приднестровье, распространены на значительной территории и констатированы в разрезах скважин, удаленных к северу от Днестра на 100 км и более.

Отнесение мощной (свыше 400 м) толщи песчано-глинистых пород, заключенной между фаунистически охарактеризованными отложениями силура и среднего девона, к нижнему отделу девонской системы определяется присутствием в ней ихтиофауны, некоторых остракод, отпечатков флоры и спор ископаемых растений.

Распределение фауны в разрезе описываемых пород является крайне неравномерным. Наибольшее количество остатков ископаемых рыб (и остракод) сосредоточено в нижней части толщи нижнедевонских осадков; в средней ее части они встречаются значительно реже и почти совершенно отсутствуют в верхней. В связи с этим стратиграфические взаимоотношения нижнедевонских отложений с подстилающими образованиями силура выяснены гораздо полнее, нежели характер и положение контакта их с перекрывающими породами среднего девона.

Изучение ихтиофауны, заключенной в нижнедевонских осадках Подольского Приднестровья, позволило в свое время И. Семирадскому⁽³⁾, В. Зыху⁽⁴⁾ и Ф. Бротцену⁽¹⁾ подразделить толщу пород этого возраста на жединский и кобленцкий ярусы.

Граница между отложениями силура и нижнего девона устанавливается по исчезновению в составе переходных слоев известняков с морской фауной силурийского облика (*Mutationella podolica* Kozl., *Tentaculites* sp., *Lingula* sp., цефалоподы) и появлению в красноцветных песчано-глинистых породах многочисленных остатков панцирных рыб, относящихся, главным

образом, к семейству Pteraspidae и в меньшей степени к семействам Cephalaspidae, Coccosteidae и Asterolepidae.

И. Семирадский выделил, руководствуясь ихтиофауной, в толще пород, описанных им на Днестре между г. Залещики и с. Устечко, слои, относящиеся к верхнему лудлову, переходные слои от силура к нижнему девону и пачку красноцветных образований, соответствующую по объему всему жединскому ярусу и низам кобленцкого яруса.

Несколько больше в стратиграфическом расчленении нижнедевонских отложений Приднестровья удалось сделать В. Зыху. Широкое сопоставление изученной им ихтиофауны из красноцветной толщи Подолии с остатками ископаемых рыб классических разрезов девона Па-де-Кале, Надрейнской области и Англии, дало возможность этому исследователю выделить руководящие формы, опираясь, главным образом, на представителей сем. Pteraspidae.

Для переходных отложений от силура к девону и наиболее низких слоев нижнедевонских пород, по мнению В. Зыха, является характерным Pteraspis sturi Alth. и мутационный вид Pteraspis m. brevirostra, встречающийся в основании жединского яруса.

В осадках жединского яруса, согласно В. Зыху, обычно распространены Pteraspis m. rostrata, наряду с Cephalaspis lyelli Ag. и Phlyctaenaspis anglica Traq.; граница между жединским и кобленцким ярусами отмечена появлением Pteraspis m. major.

Фаунистическая характеристика переходных слоев от силура к девону и осадков жединского яруса была позже дополнена В. С. Заспеловой находками в разрезе Олесской опорной скважины крупных остракод из сем. Leperditidae и некоторых мелких остракод, относящихся к родам: Acrotopotella, Zygoberychia, Bollia, Dizygopleura и Healdianella. Кроме того, в этих отложениях С. Н. Наумовой были обнаружены споры: Subfabariella elastica, Sporites minutus (Naum.), Sporites asper (Por.), Vontosella inornata sp. nov., Colliculina globra var. devonica sp. nov. и Archaeopsilophytella saturni gen. et sp. nov.

Сборы ихтиофауны из нижнедевонских отложений Приднестровья, проведенные нами и П. П. Балабаем, в общих чертах подтверждают намеченное В. Зыхом распределение птераспид в слоях переходных от силура к девону и осадках жединского яруса.

Менее ясной представляется фаунистическая обоснованность отложений кобленцкого яруса, для которого В. Зых считал руководящими: Pteraspis m. longirostra, Pteraspis m. elongata и Pteraspis m. lata. Из указанных форм широко распространена, по-видимому, только Pteraspis m. elongata, отмечающая среднюю часть яруса.

Верхняя часть красноцветной толщи Приднестровья, почти лишенная палеонтологических остатков, условно относилась к верхам кобленцкого яруса и эйфельскому ярусу. Обнаруженные нами в этой части разреза многочисленные отпечатки ископаемых растений, среди которых Е. Ф. Чирковой-Залесской определены: Taeniacrada dubia Kr. et W. и Taeniacrada (Haliserites) decheniana (Goepfert) — свидетельствуют по ее мнению о нижнедевонском возрасте пород, включающих указанную флору.

Эти ранние сосудистые растения являются элементами флоры древнего красного песчаника (Old red sandstone) Англии. Они найдены у с. с. Вистра и Донбары на левом берегу Днестра и на правом берегу Днестра ниже с. Нижнева. Оси со срединным сосудистым проводящим пучком у Taeniacrada dubia Kr. et W. с поверхности покрыты мелкими продольно удлиненными бугорками от волосков или эмергенцев; у Taeniacrada decheniana Goepfert они голые и гладкие. Оба вида имели оси симподиально-дихотомического ветвления под углом от 90 до 45°; боковые их оси отходили под прямым углом или вильчато неоднократно делились на концах; ширина осей варьировала от 2 до 20 мм у Taeniacrada dubia Kr. et W. и от 6 до 10 мм у T. decheniana (Goepfert), с соответственным уменьшением осей в развилке.

Оба вида рода *Taeniacrada* характерны для кобленцкого яруса как нижней, так и верхней его половины. *Taeniacrada dubia* Kr. et W. обычна в Занбахских и Зигенских слоях девона Германии. *T. decheniana* Goerpert встречается в Хунсрюкских нижних слоях Германии и в раннем девоне Бельгии, в Минусинской котловине в Матаракско-Чиланской свите нижнего девона, в нижнем девоне Кузнецкого бассейна и в Ашинской свите девона Урало-Поволжья, совместно с другой типичной для нижнего девона флорой из группы *Psilophytales*: *Psilophyton princeps* D., *Psilophyton Goldschmidtii* H., *Drepanophycus spinaeformis* G., *Dicranophyton primaevum* Tschirk., *Minusia antiqua* Tschirk., *Sciadophyton laxum* D., *Pachythesa* и другими раннедевонскими формами⁽⁵⁾.



Рис. 1. *Taeniacrada dubia* Kr. et W.
1,7 × Донбары, лев. берег Днестра



Рис. 2. *Taeniacrada decheniana* Goerpert. 1,7× Донбары
лев. берег Днестра

Интересно отметить присутствие *Taeniacrada dubia* Kr. et W. и *Taeniacrada decheniana* Goerpert на южном Тимане в разрезе терригенной сероцветной толщи под эйфельскими известняками с типичной для них фауной *Delthyris* ex gr. *mansy* Khod., *Favosites Goldfussi* D'Orb., *Calceola sandalina* Lam., где эта флора определяет возраст отложений как верхи кобленцкого яруса. *Taeniacrada dubia* Kr. et W. и *Taeniacrada decheniana* Goerpert встречаются там в скважине № 6 Нибель на глубине 882,9—888 м совместно с фауной. Оба вида рода *Taeniacrada* присутствуют и в Удмуртской АССР на Вятском участке в скважине № 1, на глубине 1986,8—1989,4 м и определяют нижнедевонский возраст отложений.

Таким образом, всю толщу красноцветных образований так называемого «Подольского олд-реда» следует относить к нижнему девону.

Учитывая отсутствие в разрезах скважин, пробуренных к северу от Днестра, каких-либо следов перерыва в осадконакоплении между нижним и средним девоном, мы считаем правильным предположение Я. Самсоновича о принадлежности доломитов, обнажающихся на р. Золотая Липа

и залегающих на красноцветных песчано-глинистых породах, к эйфельскому ярусу ⁽²⁾.



Рис. 3. *Taeniocrada dubia* Kr. et W. Северо-восточный склон Ю. Тимана, Нибель, скважина № 6. 888 м. 1,7 ×



Рис. 4. *Taeniocrada decheniana* Goeppert. Вятская обл., скважина № 1. 1986, 8 м. 1,75 ×

На рис. 1—4 приведены изображения остатков флоры из нижнего девона Днестра, Тимана и Вятского участка.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
9 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Brotzen, *Palaeobiologica*, Archiv für die Erforschung des Lebens der Vorzeit, Wien, 1933. ² I. Samsonowicz, *Posiedzenia Naukowe, Panstwowy Inst Geol.* 24 (1929). ³ I. Siemiradzki, *Sprawozd. Komis. Fisjogr. Akad. Nauk.*, 39 (1906). ⁴ W. Zych, *Prace Polskiego Inst. Geol.*, 2, 1 (1927). ⁵ Е. Ф. Чиркова-Залеская, *Тр. Инст. нефти АН СССР*, 7 (1956).

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

В. Н. КОРЦЕНШТЕЙН

**НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГАЗОНАСЫЩЕННОСТИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
ПАЛЕОГЕНОВЫХ ГОРИЗОНТОВ ЦЕНТРАЛЬНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ
В СВЯЗИ С ВОПРОСАМИ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ЗАЛЕЖЕЙ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 5 VII 1957)

В процессе региональных гидрогеологических исследований Центрального Предкавказья получен обширный фактический материал по газонасыщенности подземных вод газоносных горизонтов палеогена. Задача сводилась к установлению состава и упругости растворенных газов подземных вод (в пластовых условиях), непосредственно контактирующих с газовыми залежами.

Как известно, формирование газовых залежей теснейшим образом связано с газонасыщенностью подземных вод ⁽¹⁾. При этом, условия формирования газовых залежей зависят от взаимоотношения между такими параметрами, как давление насыщения (P_n), пластовое давление воды (P_v) и пластовое давление газовой залежи (P_r). Так, лишь при условии превышения давления насыщения над пластовым давлением воды ($P_n > P_v$) в какой-либо точке пласта происходит выделение газовой фазы и в случае наличия ловушки возникает газовое месторождение. Наоборот, погружение района в результате тектонических процессов и связанное с этим погружением превышение пластового давления воды над давлением газовой залежи ($P_v > P_r$) приводит к растворению газовой залежи. Наконец, возможны условия относительного равновесия между рассмотренными параметрами, при которых $P_n = P_r = P_v$.

Из перечисленных параметров обычно наименее изученным является P_n — давление насыщения воды (или упругость растворенных газов). Даже состав растворенных газов не всегда известен, не говоря уже об их давлении насыщения. В этом существенный недостаток методики гидрогеологических исследований. Между тем, как это показано выше, знание давления насыщения чрезвычайно важно как для выяснения условий формирования газовых залежей, так и для их разведки и разработки.

Учитывая изложенное, в Институте природных газов были поставлены исследования газонасыщенности подземных вод продуктивных горизонтов Ставропольской газоносной провинции. В основу методики изучения газонасыщенности подземных вод положен отбор глубинных проб воды специальными пробоотборниками с сохранением пластового давления. При этом пробоотборник подымает однофазную систему — воду, в которой газ полностью растворен. Путем снижения давления в пробоотборнике от пластового до атмосферного добываемся возникновения двухфазной системы: вода — газ. В дальнейшем газовая фаза полностью отделяется от воды и подвергается изучению. Методика отбора глубинных проб с последующим выделением растворенного газа и определением его объема, приходящегося на 1 л пластовой воды, достаточно подробно рассмотрена в ряде исследований Института. Здесь мы перечислим лишь параметры, существенно влияющие на результаты изучения газонасыщенности пластовых вод. К ним относятся: 1) Объем растворенного газа при нормальных условиях (760 мм

рт. ст., 0°). Сюда входит как свободный газ, выделенный из воды, так и газ, остающийся в растворенном состоянии при атмосферном давлении. 2) Состав газа. 3) Пластовая температура. 4) Минерализация пластовых вод. 5) Давление насыщения.

Расчеты упругости растворенных газов первоначально производились на основе известных законов Генри и Дальтона. Однако, учитывая, что вели-

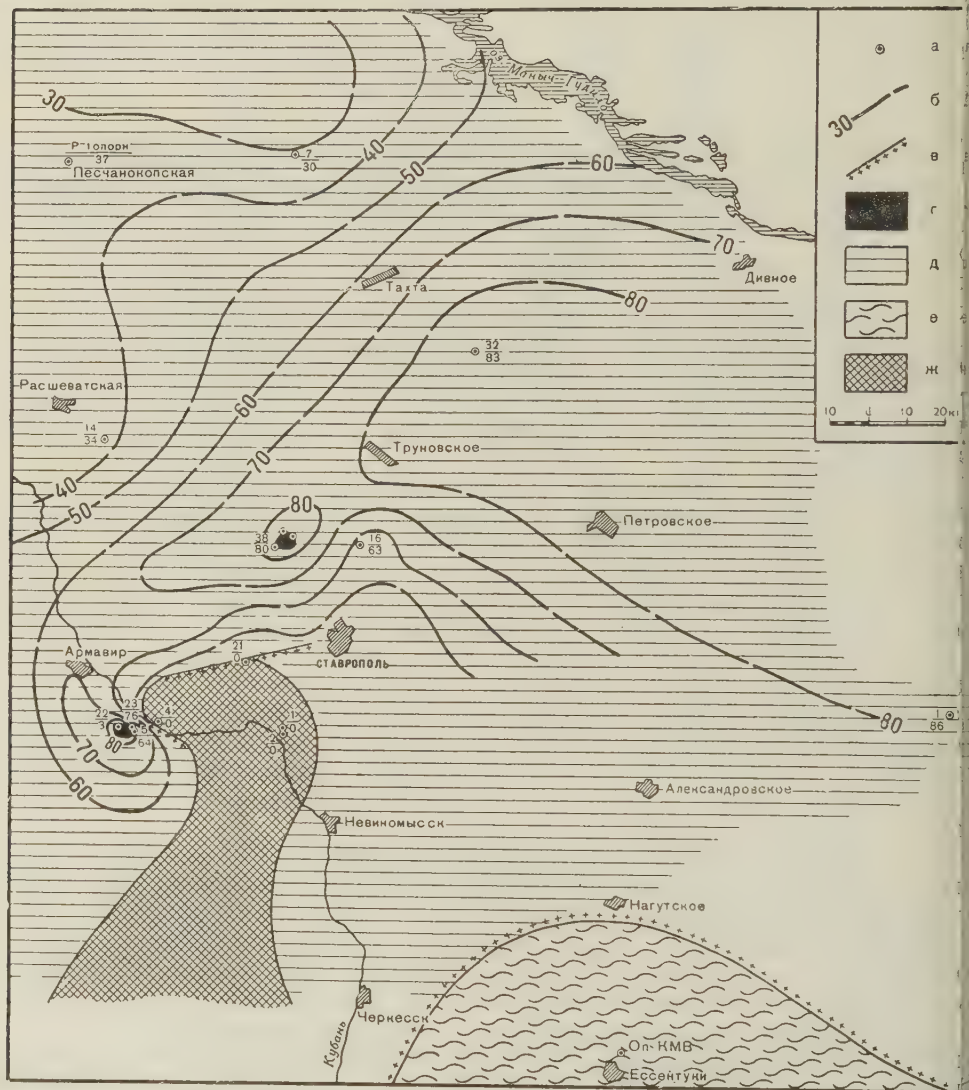


Рис. 1. Изменения общей упругости растворенных газов в водах палеоценовых и эоценовых отложений. а — скважины, в которых отобраны глубинные пробы растворенного газа. Над чертой — номер скважины, под чертой — общая упругость растворенных газов; б — изолинии упругостей растворенных газов; в — предполагаемые тектонические нарушения; г — газовые месторождения; д — зона распространения метановых вод; е — зона распространения углекислых вод (преимущественно); ж — зона опресненных вод с нулевыми значениями упругостей растворенных газов

чины давления насыщения изучаемых подземных вод, как правило, превышают 40—50 ат., представилось необходимым пользоваться результатами экспериментальных исследований зависимости давления насыщения от объема газовой фазы и температуры (3). Поправки на минерализацию воды, повышающую величину упругости растворенных газов, вносились в соответствии с уравнением Сеченова и результатами исследования М. Р. Лозовского (2).

Результаты произведенных исследований приведены в табл. 1. Там же даны условия отбора проб и ряд других сведений. В табл. 1 приведены лишь наиболее характерные данные. Основной фактический материал, представленный результатами исследования 300 глубинных проб из 50 скважин, за неимением места здесь не может быть приведен. По данным табл. 1 построены схемы изменения общей упругости растворенных газов в водах нижнепалеогенового и хадумского горизонтов (см. рис. 1, 2).

На основании полученных многочисленных фактов представляется возможным сделать следующие выводы.

1. Воды нижнепалеогенового и хадумского горизонтов по характеру газонасыщенности резко отличаются друг от друга, что свидетельствует о совершенно различных естественных режимах этих горизонтов, разобщенных между собою.

2. По составу растворенных газов воды палеогеновых горизонтов насыщены почти исключительно углеводородами*, содержание которых варьирует в пределах от 80 до 98%. В основном углеводороды представлены метаном. Тяжелых углеводородов, как правило, не свыше 5—8% и приурочены они к нижнепалеогеновым водам. В хадумском горизонте тяжелые углеводороды, как правило, или вовсе отсутствуют или количество их не превышает 0,4—0,8%. Кроме углеводородных газов отмечаются также азот, аргон, гелий и углекислота (см. табл. 1). Минимальные содержания азота (в пределах 1—5%) характерны для вод хадумского горизонта. В нижнепалеогеновых горизонтах содержания азота заметно выше (до 8—20%).

3. Воды палеогеновых горизонтов, как правило, отличаются высокой газонасыщенностью, достигающей порядка 1—1,5 л газа** на 1 л пластовой воды. Однако между нижнепалеогеновым горизонтом и хадумским отмечается существенное различие, заключающееся в том, что, воды хадумского горизонта повсеместно и предельно насыщены газами, независимо от местоположения газовых залежей.

Для нижнепалеогеновых горизонтов характерно недонасыщение углеводородами (по отношению к пластовому давлению) и кроме того к этому горизонту приурочены как зоны, в которых почти полностью отсутствуют растворенные в воде газы***, так и зоны, насыщенные главным образом углекислотой (см. рис. 1).

4. Упругость растворенных газов вод палеогеновых горизонтов отличается следующими особенностями:

а) Для вод нижнепалеогеновых горизонтов давление насыщения, как правило, меньше пластового давления воды ($P_n < P_v$) и лишь вблизи газовых месторождений они приближаются друг к другу ($P_n \leq P_v$).

б) Для вод хадумского горизонта давление насыщения, как правило, равно или несколько превышает пластовое давление воды и давление газовых залежей ($P_n \geq P_v$; $P_n \geq P_r$).

5. В условиях нижнепалеогеновых горизонтов, где имеет место общее недонасыщение подземных вод газами, формирование газовых месторождений возможно лишь в результате миграции воды из зон высоких пластовых давлений в зоны, где пластовое давление ниже давления насыщения.

Для хадумского горизонта, где воды полностью насыщены и даже перенасыщены растворенными газами, формирование газовых месторождений зависит исключительно от наличия ловушек или положительных структур, сложенных проницаемыми породами (см. рис. 2).

6. Газовые залежи нижнепалеогеновых горизонтов, судя по приведенным данным, находятся, главным образом, в стадии разрушения, о чем свиде-

* Мы здесь не рассматриваем район Кавказских Минеральных Вод, резко отличающийся по составу растворенных в воде газов абсолютным преобладанием углекислоты.

** При нормальных условиях (760 мм рт. ст., 0°).

*** Имеются в виду такие количества, которые не могут быть извлечены из пробоотборников (менее 30—40 см³ на 1 л воды).

тельствует общее недонасыщение вод растворенными газами и наличие зон пресных вод, в которых почти полностью отсутствуют растворенные газы.

7. Газовые залежи хадумского горизонта находятся в состоянии роста.

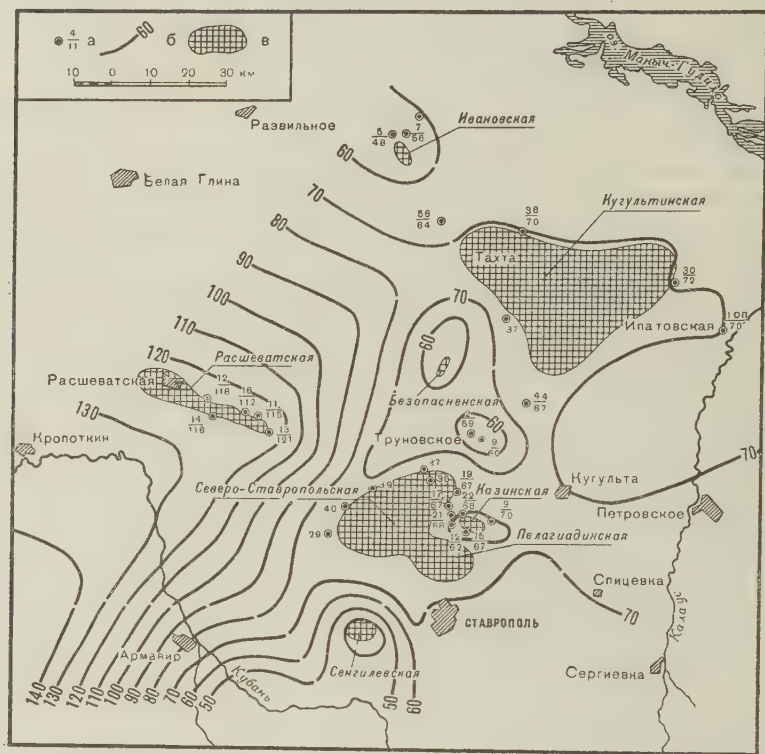


Рис. 2. Изменения общей упругости растворенных газов в водах хадумского горизонта. а — скважины, из которых отобраны глубинные пробы воды из хадумского горизонта. Над чертой — номер скважины, под чертой — общая упругость растворенных газов (ат); б — изолинии общей упругости (ат); в — контуры газовых месторождений

Об этом убедительно говорят факты превышения давления насыщения на пластовыми давленями воды и газовых залежей.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природных газов

Поступило
2 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Вернадский, История природных вод, ч. 1, 1933. ² М. Р. Лозовский, Диссертация, ВНИГРИ, Л., 1950. ³ O. L. Culberson, I. I. McKett, Trans. AIME, 192, 223 (1951).

З. В. ВАСИЛЬЕВА, М. А. ЛИЦАРЕВ и Н. И. ОРГАНОВА

О ПРИРОДНОМ СУЛЬФАТАПАТИТЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 29 VIII 1957)

На флогопитовых месторождениях Алдана апатит является относительно распространенным минералом. В качестве минерала-примеси он встречается в различных кристаллических сланцах и гнейсах, гранитах и пегматитах и представлен обычно мелкими неправильными зернами, рассеянными по всей породе. Наиболее значительные скопления апатита связаны с метасоматическими образованиями, в частности с флогопитовыми жилами и гнездами, залегающими в диопсидовых или шпинель-диопсидовых породах. В таких жилах и гнездах апатит находится в ассоциации с флогопитом, диопсидом, кальцитом, роговой обманкой (паргаситом), скаполитом и приурочен совместно с кальцитом к центральным частям этих тел; иногда среди диопсидовых пород встречаются небольшие (не более 15—20 см в диаметре) мономинеральные гнезда крупнокристаллического, реже мелкозернистого апатита, величина кристаллов которого колеблется от нескольких миллиметров до 35—40 см. Из включений в апатите встречаются кальцит, реже флогопит, иногда мелкочешуйчатый гематит. Цвет апатита различный: зеленый, голубой, красный.

Необычный по внешнему виду и другим свойствам апатит был обнаружен на флогопитовом месторождении «Надежное», расположенном в верховье р. Правый Курунг-Хоонку (Алданский район). Здесь в карьере № 1 среди диопсидовых пород было встречено небольшое (до 30—35 см в диаметре) гнездо, сложенное флогопитом, диопсидом, скаполитом, кальцитом и апатитом. Последний представляет собой пористое, ноздреватое образование белого цвета, в отдельных пустотках которого видны хорошо образованные кристаллики апатита длиной 1—1,5 мм.

Под микроскопом (рис. 1а) и эти кристаллики, и вся масса при одном никеле представляются однородным апатитом, местами лишь несколько замутненным. При скрещенных николях этот апатит оказывается состоящим из агрегата мелких призматических кристаллов с очень характерной зональной структурой (рис. 1б). Внутренние части кристалликов обладают очень низким двупреломлением (почти изотропны); наружные части имеют нормальное для апатита двупреломление. Наблюдается структура песочных часов, что, по-видимому, свидетельствует об имевших здесь место внутренних натяжениях. Контуров этих внутренних участков обычно указывают на наличие граней призмы, базопинакоида и дипирамиды, но очертания ядер несколько сглажены, ребра заметно округлены. Наружные части каждого кристалла гаснут одновременно и принадлежат тем самым одному кристаллу апатита, окаймляющему (обрастающему) внутреннее ядро, или же каймы образованы многими кристалликами апатита, различно ориентированными, но обычно более или менее перпендикулярно к очертанию почти изотропного ядра, — в таких случаях эти почти изотропные ядра при одном никеле оказываются замутненными.

Двупреломляющий апатит помимо кайм местами образует бесформенные выделения, заполняет промежутки между зернами изотропного апатита и несомненно образовался позднее. Показатели преломления апатита из ядер и кайм определены на кусочках, выделенных из шлифа: у ядра

$N = 1,675 \pm 0,003$; у кайм $N_o = 1,642 \pm 0,003$, $N_e = 1,633 \pm 0,003$; $N_o - N_e = 0,009$.

В шлифе в массе апатита встречаются также отдельные выделения кальцита, редкие чешуйки флогопита и мелкие единичные зерна моноклинного пироксена.

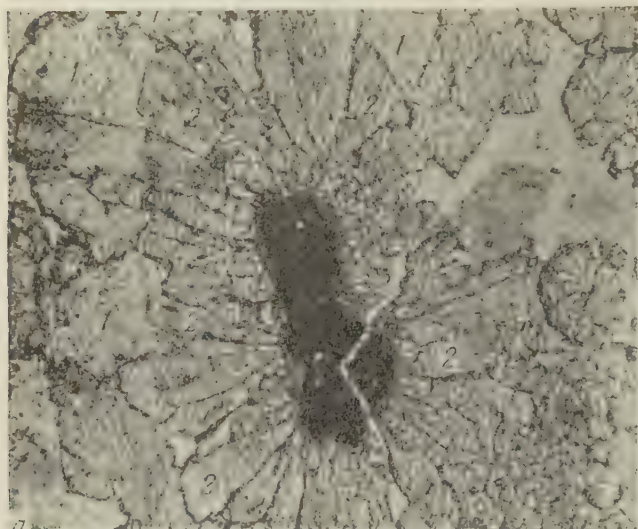


Рис. 1. Кайма Cl — OH-apatита (1) вокруг Na-S-Cl-апатита (2). а — при одном никеле (ядро кристалла замутнено), б — при скрещенных николях. 46 ×

линиям дебаеграммы приписать индексы, соответствующие второй фазе. Этот результат оправдывает предположение о наличии в штифе двух апатитовых фаз, причем у второй параметр a значительно больше, что, как известно, характерно для Cl-апатитов.

Химический анализ изученного апатита приведен в табл. 2. Он отражает состав двух апатитовых фаз и за вычетом CaCO_3 отвечает общей формуле апатита. Для него характерно наличие S, очевидно изоморфно замещаю-

Указанные соотношения между двумя слагающими один и тот же образец апатитами позволяют считать, что здесь имело место частичное замещение одного апатита другим, и мы наблюдаем неполную псевдоморфозу (параморфозу) апатита по апатиту различного химического состава.

Проанализировав эти разновидности апатита отдельно нам не удалось, так как отделить их друг от друга не представлялось возможным.

Рентгеноструктурный анализ (дебаеграмма) дал характерную для апатита совокупность линий соответствующую (по кривым Хелла) составу промежуточному между конечными F- и Cl-компонентами с параметрами $a_1 = 9,41$; $c_1 = 6,86$; $c_1/a_1 = 0,729$. Две линии, однако, оказались лишними (на повторно выполненных снимках) хорошо проиндексировались для апатита подобного компонента с $a_2 = 9,56$; $c_2 = 6,77$; $c_2/a_2 = 0,708$. Как показывает табл. 1, при этом (снова по кривым Хелла) удается и всем остальным

щей Р, и наличие Na, замещающего Са, что дает возможность предположить присутствие здесь Na-S-апатита.

Существование Na-S-апатита ($\text{Na}_6\text{Ca}_4\text{S}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$), в котором весь P^{5+} замещен S^{6+} , было доказано П. Дином и Р. Клементом (¹), которым удалось синтезировать его нагреванием смеси $3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ при 800° . Параметры решетки, установленные на основании дебаеграммы, отвечают следующим величинам: $a_0 = 9,49 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,87 \text{ \AA}$, $c_0/a_0 = 0,724$; вычисленный уд. вес = 2,81, размеры решетки Na-S-F-апатита тем самым больше, чем у обычного F-апатита ($a_0 = 9,37 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,88 \text{ \AA}$, по Мемелю).

П. Дином и Р. Клементом были также получены промежуточные члены $\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{P}_4\text{S}_2\text{O}_{24}\text{F}_2$ и $\text{Na}_4\text{Ca}_6\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_{14}\text{F}_2$, в которых только часть P^{5+} замещена S^{6+} . Экспериментальные работы тех же авторов показали, что для этих про-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния белого апатита из месторождения «Надежное»

N	I	$d_{\alpha}, \text{\AA}$	Основная фаза ($h_1k_1i_1l_1$)	Второстепен. фаза ($h_2k_2i_2l_2$)	N	I	$d_{\alpha}, \text{\AA}$	Основная фаза ($h_1k_1i_1l_1$)	Второстепен. фаза ($h_2k_2i_2l_2$)
1	5	3,40	0002		17	10	1,832	$\overline{1233}$	2351
2	6	3,13	$10\overline{12}$	$12\overline{30}$	18	3	1,810	2351	
3	3	3,11			19	1	1,780	1450	
4	7	3,04	$12\overline{30}$		20	3	1,750	$40\overline{42}$ $30\overline{33}$	$40\overline{42}$
5	7	2,84		$12\overline{31}$	21	4	1,714	0004	
6	6	2,82	1231		22	2	1,692	$10\overline{14}$	0004
7	10	2,76	$11\overline{22}$	$11\overline{22}$	23	3	1,598	$11\overline{24}$	$11\overline{24}$
8	2	2,71	$30\overline{30}$		24	2	1,497	$12\overline{34}$	$30\overline{32}$
9	5	2,63	$11\overline{23}$	$11\overline{23}$	25	6	1,451	$20\overline{25}$	$22\overline{42}$
10	7	2,30	$12\overline{32}$	$12\overline{32}$, 1340	26	4	1,364	1344	1344
11	3	2,26	1340	2241	27	4	1,268		
12	6	2,14	1341		28	6	1,240	$12\overline{35}$	
13	5	2,03	4040		29	2	1,223		
14	1	1,995	$20\overline{23}$		30	2	1,151		
15	7 дв.	1,964	2242	$20\overline{23}$	31	2	1,125	$10\overline{16}$	
16	4	1,888	1342	2242 , 1342	32	5	1,107		
		1,943						$c_1/a_1=0,729$	$c_2/a_2=0,708$
								$c_1=6,86$	$c_2=6,77$
								$a_1=9,41$	$a_2=9,56$

Условия съемки: железное излучение, диаметр камеры 57,9 мм, диаметр образца 0,6 мм.

промежуточных членов сульфатапатита возможно ввести гидроксил-ион, т. е. получить гидроксил-апатит $\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{P}_4\text{S}_2\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ и $\text{Na}_4\text{Ca}_6\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2$.

Таблица 2

Химический состав апатита из месторождения «Надежное»

Смесь двух апатитов				Na-S-Cl-апатит $\text{Na}_6\text{Ca}_4\text{S}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$	Cl-OH-апатит $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{Cl}, \text{OH}, \text{F})_2$
компо- ненты	вес. %	атомн. отн.	атомн. отн. за вычетом CaCO_3		
P_2O_5	38,63	5442	5442	$326=6 \times 54$	$5442=6 \times 907$
S_2O_3	2,58	326	326		
CO_2	1,05	238			
CaO	53,23	9492	9254	$217=4 \times 54$	9037 $19 \}$ $9056=10 \times 906$
SrO	0,20	19	19		
TR_2O_3	сл.	—	—		
Na_2O	0,98	316	316	$316=6 \times 53$	878 $52 \}$ $1708=2 \times 904$ 879
H_2O	0,79	877	877		
F	3,10	52	52		
Cl	3,50	987	987		
$-\text{O} = \text{Cl}_2$	101,06 0,81				
Сумма	100,25				

Попытки же заменить F-ион на гидрооксил-ион в чистом Na-S-апатите ($\text{Na}_6\text{Ca}_4\text{S}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$), т. е. получить $\text{Na}_6\text{Ca}_4\text{S}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ не привели к желаемым результатам, так как в условиях проводимого опыта (обработка водяным паром при 1100°) вещество полностью разлагалось.

Было также установлено, что в полную противоположность апатиту, который нерастворим в воде, имеет место разрушение молекул $\text{Na}_6\text{Ca}_4\text{S}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ при действии на нее даже холодной водой.

Если обратиться теперь снова к химическому анализу апатита из месторождения «Надежное», учитывая оптические и рентгеноструктурные результаты его исследования, а также экспериментальные работы П. Дина и Р. Клемента, то данный апатит можно представить состоящим из двух фаз: Na-S-апатита и апатита обычного состава. Однако при этом возникает вопрос: имеем ли мы дело с чистым S-апатитом, т. е. крайним членом, где нацело замещена S, или это промежуточный член с частичной заменой P, а также является ли предполагаемый S-апатит чистым S-OH-апатитом, чистым S-Cl-апатитом или S-Cl-OH-апатитом.

Для разрешения поставленных вопросов нами был проделан следующий опыт: поскольку Na-S-F-апатит растворим в воде, мы попытались из тонко растертого образца выщелочить водой предполагаемый в нем S-апатит. Выщелачивание проводилось в течение трех дней, после чего в фильтрах были обнаружены сера и хлор при отсутствии фосфора. Опыт показал, что нацело выщелочить весь S-апатит не представляется возможным даже при длительном нагревании раствора и тонком истирании образца; это объясняется по всей вероятности тем, что S-апатит, заключенный в ядрах кристаллов обычного апатита, оказывается недостижимым для действия на него водой.

Факт обнаружения S и Cl и отсутствие фосфора говорит о том, что здесь действительно наблюдается Na-S-апатит, в котором весь фосфор нацело замещен серой. Принимая во внимание опытные данные Дина и Клемента, что гидроксил-ион не может быть введен в состав конечного члена Na-S-апатита, мы предполагаем, что по своему составу S-апатит, являющийся составной частью образца из месторождения «Надежное», представляет собой Na-S-Cl-апатит и его формула может быть $\text{Na}_6\text{Ca}_4\text{S}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. Эта разновидность апатита до сих пор в природе не наблюдалась. Теоретический состав ее в процентах: Na_2O 26,22, CaO 23,72, SO_3 50,80, Cl 7,50; вычисленный уд. вес = 2,93; минерал почти изотропный $N_{(\text{Na})} = 1,675 \pm 0,003$; $a_0 = 9,56$, $c_0 = 6,77$, $c_0/a_0 = 0,708$.

При пересчете химического анализа апатита из месторождения «Надежное» (см. табл. 2) натрия, сера, часть кальция и хлора отнесены к S-апатиту согласно формуле $\text{Na}_6\text{Ca}_4\text{S}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$, который, как это видно из приводимого анализа, составляет лишь $\sim 5\%$ от всей массы апатита. Соотношения между остальными компонентами отвечают формуле $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_1(\text{OH}, \text{F})_1$, т. е. другой апатит, слагающий данный образец, является доминирующим и представлен Cl — OH-апатитом, в котором отношение $\text{Cl} : (\text{OH} + \text{F}) \simeq 1$. Вычисленный удельный вес его 3,16; $N_{o(\text{Na})} = 1,642 \pm 0,003$, $N_{e(\text{Na})} = 1,633 \pm 0,003$, $N_o - N_e = 0,009$; $a_0 = 9,41$, $c_0 = 6,86$, $c_0/a_0 = 0,729$.

Таким образом, на основе проведенного изучения апатита из месторождения «Надежное» можно с несомненностью говорить о наличии в одном штуче двух апатитов в тесных взаимоотношениях; обычный апатит здесь, впрочем, образует неполную псевдоморфозу (параморфозу) по более раннему сульфатному апатиту, оказавшемуся ввиду его растворимости неустойчивым в условиях метасоматоза и сохранившимся лишь в ядрах кристаллов.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
28 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Din, R. Klement, Zs. Elektrochem., 48, № 6, 331 (1942).

А. Д. СЛЮСАРЕВА

О КАЗАНСКИХ СПИРИФЕРАХ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 16 IX 1957)

Фауна казанского яруса Русской платформы была детально изучена А. В. Нечаевым ⁽⁴⁾. В его монографии 1894 г. описано около 250 видов беспозвоночных из верхнепермских отложений России; большинство из них приурочено к казанскому ярусу. В 1911 г. тем же автором ⁽⁵⁾ были отдельно описаны брахиоподы верхнепермских отложений востока и севера Европейской России.

Особенно обильными плеченогими в нижнеказанских отложениях являются спириферы, относящиеся к подсем. *Licharewiinae*. Это подсемейство ограничено в своем вертикальном распространении нижнеказанским подъярусом. Н. Н. Форш ^(7, 8), давший подробную стратиграфическую схему казанских отложений Волго-Уральской обл. и разделивший нижнеказанский подъярус на байтуганские, камышлинские и барбашинские слои, приводит в качестве основного фаунистического различия первых двух горизонтов различный видовой состав спириферов. Лишь немногие из описанных лихаревиин (только 3—4 вида) встречаются в большом числе. Остальные очень редки и могут быть собраны в отдельных местонахождениях в количестве только нескольких экземпляров. Определение видов у лихаревиин затруднительно, так как все они очень сходны между собою и нередко отличаются друг от друга только по очень незначительным морфологическим признакам, к тому же весьма изменчивым. Это дало основание ряду авторов ^(3, 10) высказываться за целесообразность объединения некоторых видов.

Изучение представителей подсем. *Licharewiinae* из Волжско-Камского района развития казанских отложений (рр. Волга, Сок и Кама) и Северного края (рр. Пинега и Кулой) установило, что наиболее показательными чертами при определении видов являются форма раковины, форма и высота ареи и очертания синуса. Такие особенности, как присутствие ушек, степень загнутой макушки и форма дельтирия, претерпевают столь значительные изменения в пределах вида, что не могут служить основой для его характеристики; в то же время такие признаки, как форма макушки брюшной створки и характер макроскульптуры, весьма постоянны в пределах рода и по этой причине также не пригодны для характеристики вида. Сравнение с каменноугольными спириферами показало, что значимость этих признаков в разных семействах и даже подсемействах спириферид различна. Так, для некоторых каменноугольных видов форма ушек и характер макроскульптуры в синусе являются видовыми признаками.

Для отдельных родов подсем. *Licharewiinae* постоянен общий план внутреннего строения: присутствие или отсутствие таких элементов, как дельтириальная пластина, септальные валики, степень развития зубных пластин и их строение. Но форма этих элементов зависит от степени вторичного утолщения раковины, которые увеличиваются с возрастом особи, и, следовательно, различна у разновозрастных экземпляров одного и того же

вида. Помимо этого отмечается значительная индивидуальная изменчивость характера и формы вторичного утолщения.

В подсем. *Licharewinae* из казанских отложений описаны два рода: *Licharewia* Einor, описанный О. Л. Эйнором как подрод рода *Spirifer* в 1939 г. ⁽⁹⁾, и *Permospirifer* Kulikov, описанный М. В. Куликовым как подрод того же рода в 1950 г. ⁽²⁾. Эти роды резко различаются по внутреннему строению, главным образом степенью развитости зубных пластин и характером макушечного заполнения. При изучении видов этих родов оказалось, что можно считать самостоятельными такие виды, как *Licharewia rugulata* (Kut.), *L. stuckenbergi* (Netsch.), *L. latiareata* (Netsch.), *L. grewingki* (Netsch.), *L. schrenki* (Keyserl.), *L. krasnogorskensis* Kulik., *Permospirifer keyserlingi* (Netsch.) и *P. netschajewi* Kulik. Вид *Spirifer sokensis* Netsch. включен мною в синонимику *L. rugulata*, *Sp. lahuseni* — в синонимику *L. stuckenbergi*, *Sp. planus* — в *L. latiareata*. Имеющийся в моем распоряжении один экземпляр (который может быть определен как *Spirifer acutiparicalis* Netsch. и *S. kulojensis* (Netsch.) не позволяет решить вопрос об их самостоятельности. Это же относится и к многочисленным новым видам, упомянутым М. В. Куликовым ⁽¹⁾ из Архангельской обл. Имеющаяся в моем распоряжении коллекция из этих мест достаточно полная, и в ней могут отсутствовать лишь немногие редкие виды с севера. Возможно, что некоторые из видов, выделенных М. В. Куликовым, могли бы быть переведены в более низкие таксономические категории или объяснены индивидуальной изменчивостью. Однако невозможность сравнить имеющийся в моем распоряжении материал с таковым М. В. Куликова * не позволяет сделать окончательные выводы.

Наибольшее внимание при изучении казанских спириферов было уделено их изменчивости. Это изучение проводилось не только по отдельным видам, но и по местонахождениям. Это дает возможность подойти ближе к изучению вида в популяции, а не по отдельным особям, не связанным с местообитанием. Только таким путем возможно выявление не только многообразия изменчивости, но и его причин. Для этого необходимо изучение осадка ** и сопутствующей фауны, характерных для данного местонахождения.

Все местонахождения, изученные нами в Волжско-Камском районе, расположены, согласно данным Н. Н. Форша ⁽⁶⁾, в центральной части раннеказанского бассейна и находились в условиях наиболее нормального морского режима. Род *Licharewia* представлен здесь несколькими ⁽⁴⁾ видами, различающимися количественно и имеющими несколько различную возрастную приуроченность. *L. rugulata* встречается во всех фациях (исключение представляет фация лингуловых глин) и проходит через все слои нижнеказанских отложений. Однако изменчивость его может быть в разных местах различной, что, как нами выяснено, связано в основном с изменением солёности. По мере увеличения отклонения солёности от нормальной морской изменчивость несколько возрастает. Некоторые морфологические различия были обнаружены у *L. rugulata* из местонахождений, характеризующихся одинаковой солёностью, но различными грунтами и разной подвижностью воды. Так, *L. rugulata* из II элемента байтуганских слоев с р. Камышлы имеют более сильно развитое мозолевидное утолщение дна дельтирия, чем представители того же вида из того же элемента с р. Шешмы (с. Шугурово). Подвижность воды в последнем случае была (о чем можно судить на основании анализа захоронения и по литологическим данным) выше, и более мощное развитие ножки способствовало более прочному прикреплению. Вид *L. stuckenbergi* очень редок в верхах байтуганских слоев и обилен в средней части камышлинских слоев, *L. latiareata* отмечена нами лишь для камышлинских слоев, причем ее больше всего в фации косослоистых пес-

* Коллекции М. Е. Едемского, которые М. В. Куликов изучал, к сожалению утрачены. Опубликованных описаний их с изображениями также нет.

** Литологию нижнеказанских отложений изучала А. И. Осипова.

чаников; единичные экземпляры имеются в известняках и алевролитах. Таким образом, в Волжско-Камском районе наиболее широко распространены в байтуганских слоях *Licharewia rugulata*, а в камышлинских — *Licharewia stuckenbergi* и *L. latiareata*.

В Северном крае для аналогов байтуганских слоев характерно обилие представителей рода *Permospirifer*, который выше по разрезу нами найден не был. Для аналогов камышлинских слоев здесь характерна редкая встречаемость спириферов из подсем. *Licharewinae*, наиболее часты представители рода *Blasispirifer*.

Таким образом, не только качественное, но и количественное соотношение спириферов здесь иное, а именно *L. rugulata* и *L. stuckenbergi* очень редки, причем экземпляры последнего, собранные в нижней части казанских отложений (аналогах байтуганских слоев), имеют некоторые своеобразные черты строения, внешне несколько сближающие этот вид с *Permospirifer keyserlingi*. Это выражается в уменьшении величины макушки, почти перпендикулярном расположении ареи по отношению к плоскости, разделяющей створки и в некоторых других мелких отличиях. Виды *L. schrenki* и *L. latiareata* встречаются здесь в большем количестве, чем на юге, особенно первый вид. Появляются новые виды — *L. grewinkii*, *L. krasnogorskensis*, но все они в общем немногочисленны. Род *Permospirifer* представлен двумя видами: *P. keyserlingi* и *P. netschajewi*; *P. keyserlingi* как бы замещает *L. rugulata*, образуя основной фон в нижней части разреза.

Изучение комплексов форм в Волжско-Камском районе, в которые входили виды рода *Licharewia*, показало, что наиболее богатые из них существовали во время образования III элементов цикла, по Н. Н. Форшу отвечавших моментам наибольшей трансгрессии и хорошей связи с открытым морем. Наиболее характерно для этих комплексов присутствие таких форм, как *Productus hemisphaerium* Kut., *Aulosteges horrescens* (Netsch.), кораллов и иногда наутилид. Эти комплексы селились на различных грунтах, причем наиболее благоприятными были плотные раковинно-детритические грунты с примесью карбонатного ила, реже такие же богатые комплексы были связаны с отложениями тонких доломитово-известковых осадков. Подвижность воды в этих местах была, по-видимому, значительной, что обуславливало хорошую аэрацию и поступление достаточного количества пищи. В связи с этим поселения в центральной зоне моря, по-видимому, были особенно густыми: именно в этой зоне у спириферид отмечено значительное количество раковин, неправильно развитых из-за тесноты поселений.

В те отрезки времени, когда бассейн имел несколько меньшие размеры и более затрудненную связь с открытым морем (II и IV элементы цикла), перечисленные выше наиболее стеногалинные элементы фауны исчезали. Такие же формы, как *Licharewia*, нередко становились мелкорослыми. Так как мелкорослость свойственна особям, обитавшим и на мягком илистом и глинисто-алевритовом грунте и на раковинно-детритическом и песчаном грунтах, она, очевидно, была связана с солевым режимом, отклонявшимся от нормального морского.

Наиболее широкое в пространстве и во времени распространение вида *Licharewia rugulata* (Kut.) дает основание принять его за исходный при образовании казанских спириферов. Он дал начало, с одной стороны, остальным видам рода *Licharewia*, а с другой — видам рода *Permospirifer*.

Поступило
0 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- М. В. Куликов, Бюлл. МОИП, отд. геол., 15, в. 2 (1937) ² М. В. Куликов, Тр. ВСЕГЕИ в. 1 (1950). ³ М. Е. Мирчинк, Бюлл. МОИП, отд. геол., 13, в. 3 (1935). ⁴ А. В. Нечаев, Тр. Общест. естествоиспыт. Казанск. унив., 27, 4 (1894). ⁵ А. В. Нечаев, Тр. Геол. ком., нов., сер., в. 61 (1911). ⁶ Н. Н. Форш, Геол. сборн., 1, 4 (1951). ⁷ Н. Н. Форш, Сборн. Геология Поволжья, Тр. ВНИГРИ, в. 45 (1951). ⁸ Н. Н. Форш, Тр. ВНИГРИ, в. 92 (1955). ⁹ О. Л. Эйно, Тр. Аркт. инст., 135 (1939). ¹⁰ Н. Н. Яковлев, Тр. Геол. ком., нов. сер., в. 48 (1908).

И. А. АЛОВ

ВЛИЯНИЕ КОРТИЗОНА НА ДИФФЕРЕНЦИРОВКУ КЛЕТОК

(Представлено академиком Л. А. Орбели 23 IV 1957)

Различные микрофизиологические процессы в организме находятся под контролем нейро-гуморальной регуляции. В последние годы начато изучение регуляции процессов деления, фагоцитоза, накопления и движения клеток, но, по-видимому, и другие общебиологические процессы — дифференцировка и рост клетки — также подвергаются контролю и регуляции. Ряд наблюдений над делением клеток позволил предположить, что в регуляции дифференцировки клеток в организме важную роль должен играть гормон коры надпочечника — кортизон.

Объектом исследования служили фибробласты подкожной соединительной ткани. Как известно, в соединительной ткани непрерывно происходят процессы дифференцировки клеток (³⁻⁹). Молодые, наименее дифференцированные фибробласты имеют чисто эндоплазматическое строение. По мере развития они приобретают отчетливую диплазматическую структуру с хорошо развитой эктоплазмой. Дифференцировка фибробластов связана с образованием основного вещества, которое возникает в процессе перехода эндоплазмы в эктоплазму (⁷). Эктоплазматический процесс, связанный с постепенным расходом эктоплазмы, завершается образованием «атрофичных» фибробластов, которые постепенно дегенерируют.

Опыты мы проводили на белых мышах в возрасте 2,5 мес. Животным под кожу или интраперитонеально вводили кортизон в дозе 2,5 мг на инъекцию. В I группе опытов соединительную ткань исследовали через 8 и 24 часа после однократной инъекции. Во II группе опытов кортизон вводили в течение 2 суток и материал исследовали через 24 часа. В III группе опытов белые мыши получали в течение 3 суток 5 инъекций кортизона (забой через 4 часа, 2 и 6 суток после последней инъекции). Контрольные животные содержались в идентичных условиях и получали соответствующее количество физиологического раствора. Подкожную соединительную ткань контрольных и опытных мышей исследовали вдали от места инъекции в одной и той же области. Фибробласты изучали на пленчатых препаратах, окрашенных железогематоксилиновым лаком по Ясвину. Одновременно определяли процентное соотношение различных клеток (подсчет 500 клеток) *. Такие расчеты, широко распространенные при изучении соединительной ткани, могут иметь лишь ориентировочный характер, так как различные формы клеток соединительной ткани распределены очень неравномерно.

Фибробласты соединительной ткани молодых мышей весьма разнообразны по форме. Среди них встречаются пластинчатые, веретенообразные и отростчатые клетки, снабженные отростками разной величины и формы. Эти клетки неоднородны по степени дифференцировки и могут быть подразделены на три основные группы: а) моноплазматические (эндоплазматические, б) диплазматические фибробласты со слабо развитой эктоплазмой

* В связи с самостоятельным значением изменений тучных клеток (¹⁰) последние при подсчете не учитывались.

в) фибробласты с хорошо развитой эктоплазматической зоной. Молодые эндоплазматические фибробласты (рис. 1 а) представлены отростчатыми или своеобразными веретенообразными клетками, напоминающими камбиальные элементы адвентиции капилляров. Они встречаются лишь в небольшом количестве (4—6%). Преобладающей формой клеток (35—45%) являются эндоплазматические фибробласты со слабо развитой эктоплазмой (рис. 1 б, в). Несколько реже (11—22%) встречаются фибробласты, отчетливо дифференцированные на эндо- и эктоплазму. Эндоплазма таких клеток имеет зернистую структуру, интенсивно красится и содержит мелкие вакуоли. В гомогенной прозрачной эктоплазме встречаются иногда небольшие отверстия, количество и размеры которых у молодых мышей невелики. Эктоплазматическими отростками фибробласты могут иногда связываться синцитиально.

Фибробласты (по-видимому, находящиеся на ранних стадиях дифференцировки) обладают способностью к митотическому делению (рис. 1 г). Митозы встречаются очень редко. Вступающие в деление фибробласты подвергаются дедифференцировке, утрачивая в препрофазе или профазе свою эктоплазму. Во время первых фаз деления фибробласты сохраняют эндоплазматические отростки и лишь в отдельных случаях частично утрачивают их и округляются. Амитотическая перешнуровка ядер и образование двухъядерных клеток встречается довольно часто.

Гистиоциты рыхлой волокнистой соединительной ткани белых мышей резко отличны от фибробластов. Их границы четко очерчены, ядра интенсивнее красятся, цитоплазма базофильна и содержит множество мелких гранул и вакуолей. Наряду с небольшими клетками встречаются и очень крупные гистиоциты, превышающие своими размерами фибробласты (рис. 1 е). Гистиоциты делятся митотически и амитотически. Оба способа деления приводят к образованию цепочек гистиоцитов, в которых клетки расположены чередом (рис. 1, д).

Введение кортизона приводит к глубоким изменениям клеточных элементов соединительной ткани. Наиболее рано отмечаются изменения лейкоцитов и гистиоцитов. Уже через несколько часов после однократного введения препарата из соединительной ткани почти полностью исчезают лейкоциты. Количество гистиоцитов почти не изменяется (25—40%), но и они подвергаются изменениям. В них появляется большое количество крупных вакуолей (рис. 2 а), которые придают цитоплазме ячеистое строение.

Для решения поставленной задачи наибольший интерес представляли изменения фибробластов. Анализ этих изменений показал, что гормон коры надпочечников сильно ускоряет процесс дифференцировки. Уже через 24 часа после однократной инъекции кортизона в соединительной ткани отмечается увеличение высокодифференцированных фибробластов с хорошо развитой эктоплазматической зоной (50—80%). В эктоплазме таких клеток появляются крупные отверстия. Они возникают из небольших вакуолей, расположенных на границе эндо- и эктоплазмы. Распространяясь к периферии клетки и увеличиваясь в размерах, они все больше и больше растворяют эктоплазму. «Крупнодырчатые» фибробласты (рис. 2 в, г, д), типичные лишь для старых животных, особенно в большом количестве появляются после двукратного введения кортизона. Одновременно с возникновением крупных эктоплазматических отверстий значительно увеличиваются размеры эктоплазматической зоны клеток. Появляются и чисто эктоплазматические фибробласты, в которых эндоплазма сохраняется лишь в виде очень узкого ободка вокруг ядра и эктоплазматических отверстий (рис. 2 б). В некоторых опытах после двукратных введений кортизона количество эктоплазматических фибробластов достигает 35—40%.

Параллельно с увеличением высокодифференцированных фибробластов уменьшается количество клеток со слабо развитой эктоплазмой (1,5—10%) и почти совершенно исчезают молодые эндоплазматические клетки.

Повторные введения кортизона приводят к постепенному уменьшению

цитоплазмы клеток, связанному с расхождением эктоплазмы на образование основного вещества. После 5 инъекций кортизона (в части опыта уже после двукратного введения) преобладающей формой клеток становятся «атрофичные» фибробласты с сильно редуцированной цитоплазмой (рис. 3 в—д). Вокруг ядра, имеющего нормальную структуру, сохраняется лишь узкий ободок цитоплазмы, и такие почти «голые» ядра образуют основную массу клеток соединительной ткани (55—67%). Атрофичные фибробласты появляются у мышей лишь в старческом возрасте⁽⁵⁾ и относятся к клеткам, завершающим цикл своего развития. Эти изменения сохраняются на протяжении всего опыта (до 6 суток), и в течение этого времени отметить какой-либо обратимости процесса не удается.

Таким образом, изложенные наблюдения показывают, что гормон коры надпочечника резко ускоряет процесс дифференцировки фибробластов и приводит к старению соединительной ткани. Соединительная ткань мышей в возрасте 2,5 мес. после повторных введений кортизона приобретает строение, характерное для животных 15—20 мес.

После введения кортизона совершенно исчезают делящиеся митозом фибробласты, которые иногда встречаются у контрольных животных. Кортизон тормозит митотическую активность не только в лимфоцитах⁽¹⁾, но, по-видимому, и в других производных мезенхимы. Ускоряя процесс дифференцировки клеток, гормон коры надпочечника подавляет их способность к делению: деление и дифференцировка клеток — взаимосвязанные и противоположные друг другу процессы; фибробласты, вступающие на путь деления, подвергаются дедифференцировке, по мере же своей дифференцировки они утрачивают способность к митозу. Кортизон, как известно, тормозит и процесс регенерации. Задержка регенерации гормоном коры надпочечника связана, таким образом, не только с подавлением митотической активности, но и с усилением дифференцировки, клеток соединительной ткани.

Процесс дифференцировки фибробластов сопровождается образованием основного вещества. Ускорение этого процесса кортизоном позволяет отметить некоторые детали его, полностью подтверждающие эктоплазматическую теорию. Превращение эктоплазмы в основное вещество осуществляется двумя путями: путем растворения эктоплазмы и путем отделения участков эктоплазмы и фрагментации ее отростков. Растворение цитоплазмы начинается с возникновения небольших вакуолей в эндоплазме. Вакуоли увеличиваются в размерах, распространяются к периферии клетки и растворяют большую часть эктоплазмы, образуя в ней крупные отверстия (рис. 3а). В этом процессе принимает участие и эндоплазма, так как образование вакуолей начинается именно в эндоплазме, а вокруг эктоплазматических отверстий всегда сохраняется узкий эндоплазматический ободок. Одновременно с растворением эктоплазмы можно наблюдать отделение от клеточного тела ее небольших участков. В тех случаях, когда клетка снабжена узкими отростками (они часто возникают при прорыве эктоплазматических отверстий), происходит их фрагментация (рис. 3б). На отростках появляются небольшие интенсивно красящиеся вздутия, напоминающие варикозности нервных волокон. Между ними происходит растворение эктоплазмы, и отдельные вздутия в виде интенсивно окрашенных капель обособиваются в основном веществе. Капли, как и более крупные фрагменты отделившиеся от эктоплазмы, постепенно растворяются.

Ускорение дифференцировки клеток, которое вызывает гормон коры надпочечника, побудило изучить его влияние на опухолевые клетки. Опыты проводили на белых мышах, которым перевивали саркому Крокерса. На 9 день после перевивки животным вводили кортизон (5 инъекций в течение 3 суток). Препараты окрашивали железным гематоксилином и

Рис. 1. Фибробласты (а — г) и гистиоциты (д, е) соединительной ткани белой мыши.

Рис. 2. Гистиоцит и фибробласты после введения кортизона. Объяснение в тексте.

Рис. 3. Образование атрофичных фибробластов после введения кортизона. Объяснение в тексте.

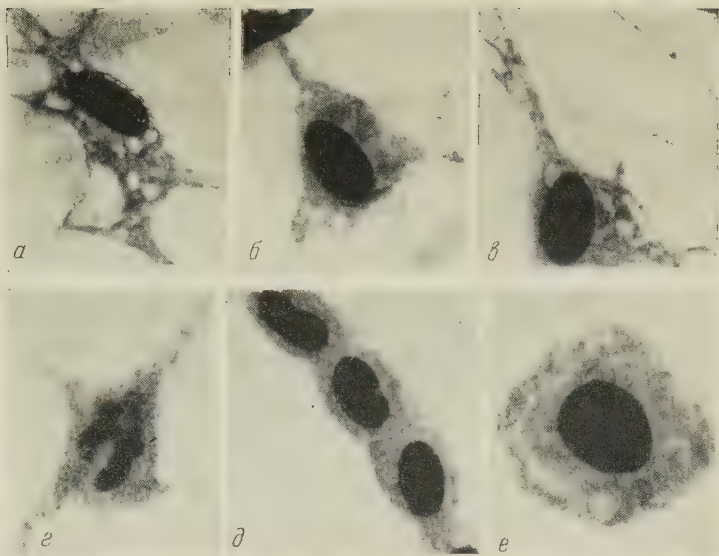


Рис. 1

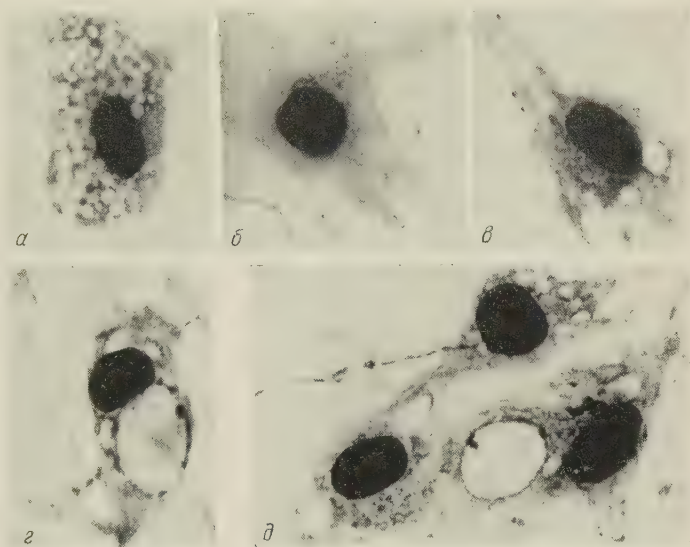


Рис. 2

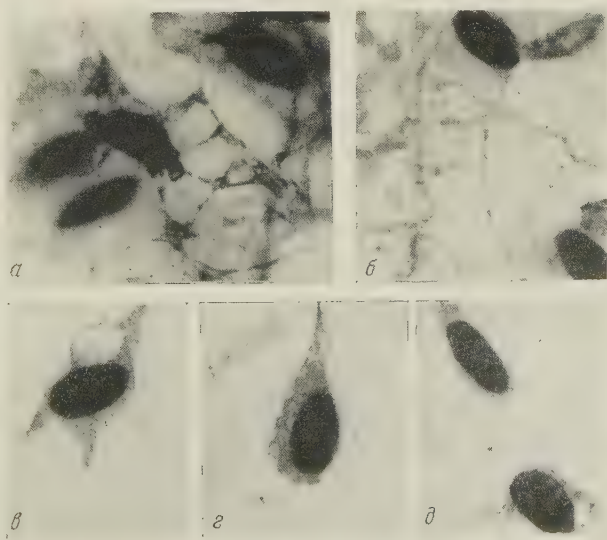
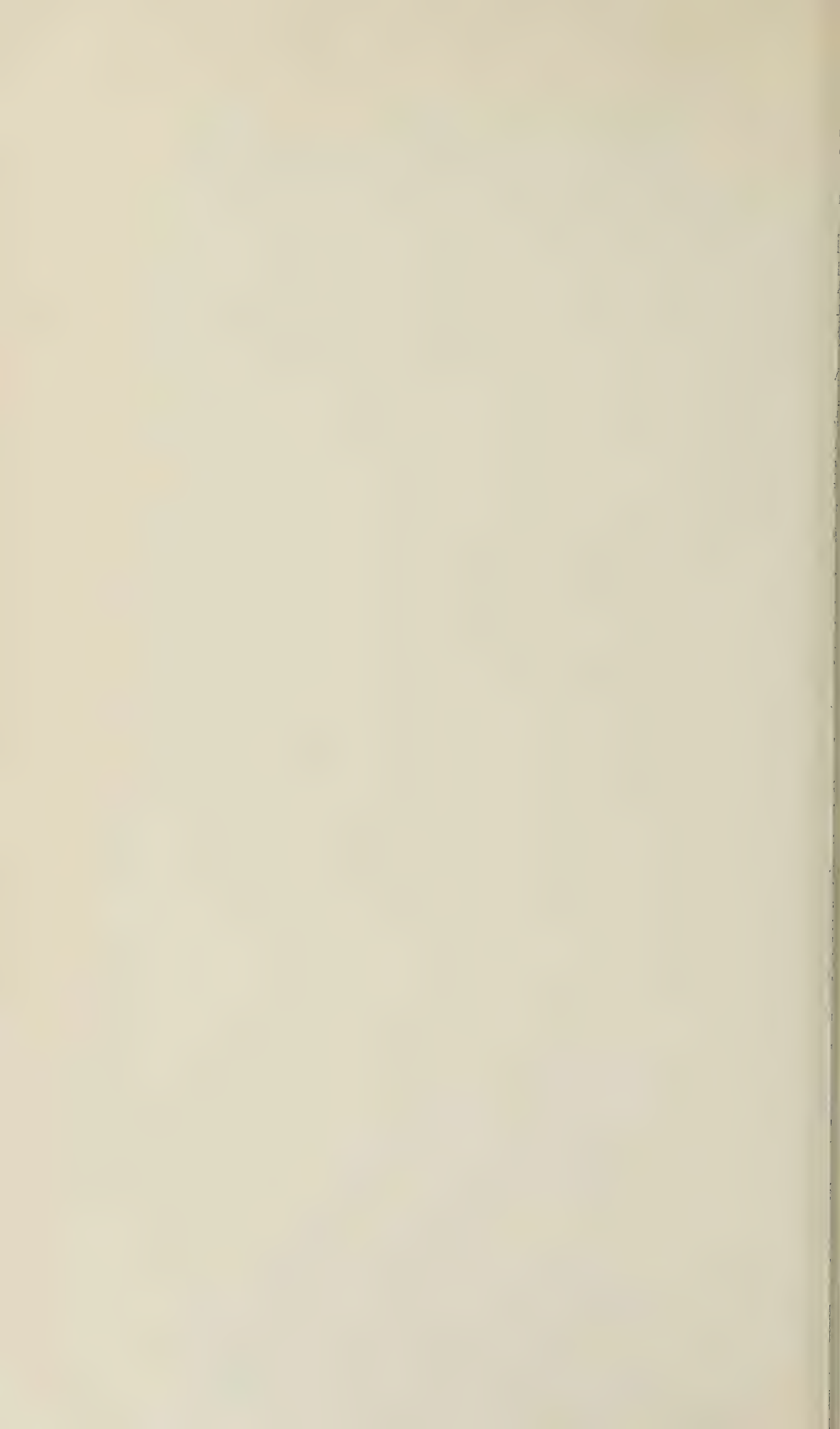


Рис. 3



айденгайну. Изучение этих препаратов показало, что в опухолевой клетке дифференцировка цитоплазмы на эндо- и эктоплазму отсутствует. Цитоплазма окрашивается совершенно однородно. В некоторых клетках содержатся небольшие вакуоли и мелкие базофильные гранулы.

Сама по себе перевивка опухоли приводит к изменениям соединительной ткани. Через 14—16 дней после трансплантации опухоли (контролем служили мыши того же помета без опухолей) отмечается увеличение высокодифференцированных клеток. Появляется большое количество крупнодырчатых фибробластов, фибропластов с редуцированной цитоплазмой, а также и одиночные атрофичные клетки. Таким образом, как и при возникновении опухоли под влиянием канцерогенов⁽⁵⁾, так и при трансплантации опухоли ускоряется дифференцировка соединительной ткани.

Введение кортизона вызывает в соединительной ткани мышей с опухолями еще более резкое усиление дифференцировки фибробластов, подобно тому, как это было отмечено у нормальных животных. В самих же саркоматозных клетках введение кортизона заметных изменений не вызывало. Никаких признаков дифференцировки опухолевой клетки после введения кортизона обнаружить не удалось. Эти наблюдения позволяют предполагать, что не только размножение опухолевых клеток⁽²⁾, но и процессы их дифференцировки выходят из под контроля регуляторных механизмов, контролирующих этот процесс в нормальных тканях.

Полученные данные показывают, таким образом, что дифференцировка клеток, как и другие микрофизиологические процессы, регулируются в организме. В этой регуляции важная роль принадлежит кортизону, который сильно ускоряет дифференцировку фибробластов и одновременно подавляет в них способность к митозу. По аналогии с регуляцией клеточных делений можно предполагать, что влияние кортизона распространяется на дифференцировку не всех тканей и в регуляции этого процесса принимают участие различные нейро-гуморальные механизмы.

Хабаровский
государственный медицинский институт

Поступило
20 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Алов, Булл. эксп. биол. и мед., 11, 63 (1955). ² И. А. Алов, Вопросы онкологии, 6, 40 (1955). ³ В. Г. Елисеев, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 18, № 1, 51 (1938); Гр. Омского мед. инст., 17, 2 (1950). ⁴ А. А. Заварзин, Очерки эволюцион. гист. крови и соедин. ткани, 1945. ⁵ Л. Ф. Ларионов, Г. В. Ясвоин, Вестн. рентгенол., 24, 448 (1935). ⁶ Г. В. Ясвоин, Zs. mikr. anat. Forsch., 15, 107 (1928). ⁷ Г. В. Ясвоин, Zs. mikr. anat. Forsch., 19, 513 (1930). ⁸ A. Maximov, Handb. Mikr. Anat., 2/1, 232 (1927). ⁹ W. Möllendorf, M. Möllendorf, Zs. Zellforsch., 3, 503 (1926). ¹⁰ M. Mosinger, C. R. Soc. Biol. 147, 13—14, 1138 (1953).

А. С. ГУРВИЧ

КОМПЕНСАТОРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НЕРВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МАТКИ ПРИ БЕРЕМЕННОСТИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 15 VIII 1957)

В течение ряда лет мы занимались изучением чувствительной иннервации женских половых органов, и естественно, что не только морфология рецепторов и источники их происхождения привлекали наше внимание, но также и их состояние в различных физиологических условиях.

Чрезвычайный интерес представляют процессы, совершающиеся в матке при нормально протекающей беременности. Известно, что объем матки увеличивается в сотни раз (500—2000 раз, по данным разных авторов), а вес сейчас же после родов в 20—30 раз превышает вес небеременной матки.

Гипертрофические и гиперпластические процессы в тканях стенки матки, которые связаны с эндокринными влияниями и ростом эмбрионов, служат основой гипертрофии органа (^{16, 9, 10, 7, 11, 4}). Увеличение сосудистой и капиллярной сети имеет при этом также большое значение.

Вопрос о том, как реагируют нервные элементы матки на перестройку органа, на увеличение его объема и массы, вставал перед многими исследователями. Одни авторы признают те или иные отличия в интрамуральной нервной системе матки беременных животных по сравнению с небеременными; другие считают, что отличий этих не имеется. Так, например, часть авторов отмечает, что нервные волокна в беременной матке не только растут и ветвятся, но и утолщаются (^{15, 13, 6}). Другие отмечают только более обильное снабжение мускулатуры беременной матки нервами (⁸).

По мнению Хугкамера, количество нервных волокон в беременной матке уменьшается, они дальше отстоят друг от друга, ход их становится прямолинейным, т. е. нервные элементы матки при беременности растягиваются и пассивно отдаляются друг от друга пролиферирующими тканями стенки.

Тщательно изучавший иннервацию маток небеременных и беременных животных Д. А. Синицын отмечает лишь изменение тинкториальных свойств, а именно более интенсивную окраску синькой нервных и мышечных волокон в беременной матке, что он связывает с более обильным кровоснабжением. Т. П. Баккал выявила рецепторные структуры в шейке и рогах матки у животных только во вторую половину беременности. Автор считает эти структуры специфическими рецепторными структурами беременности на том основании, что в небеременной матке и на ранних стадиях беременности они отсутствуют.

Н. В. Оноприенко также описывает только рецепторы беременной матки и утверждает, что в беременной матке повышается аргентофилия эфферентных и афферентных волокон, на них возникают варикозные утолщения, что с увеличением срока беременности эти феномены нарастают.

С целью сохранить насколько возможно прижизненные соотношения в расположении тканевых структур в беременной матке мы извлекали влагалище и матку целиком; влагалище перевязывалось в верхней части несколько ниже шейки матки. Извлеченные органы помещались в широкий сосуд и заливались большим количеством 10—12% нейтрального формалина. Через 1,5—2 суток тело матки и рога вскрывались по длине и плоды удалялись

закрепленные стенки матки сохраняли свою форму и объем. Через 4—6 суток кусочки из различных отделов вырезались и обрабатывались по способу Кампоса. Срезы делались толщиной в 60—80 μ . Мы исследовали стенки матки в местах прикрепления плаценты и в промежутках между ними.

Материал был взят от кошек разных сроков беременности: у 3 — на ранних сроках, у 5 — на средних сроках, у 5 — перед родами, у 2 — в первые сутки после родов.

Нам удалось выявить эфферентные и афферентные нервные волокна и их окончания в матке как у небеременных животных, так и у животных на разных сроках беременности; как у мест прикрепления плаценты, так и в промежутках между ними. Нужно отметить, что импрегнация нервных элементов идет более успешно у мест прикрепления плаценты.

На препаратах маток ранних сроков беременности можно видеть, что мышечные волокна растут и увеличиваются в размерах, превращаясь в длинные и широкие лентовидные структуры, заостренные на концах. Метод импрегнации серебром позволил также выявить фиброцитарные элементы звездчатой формы с вытянутыми отростками, от которых отходили одна или несколько темноимпрегнирующихся и ветвящихся нитей. Эти тонкие, тянущиеся на значительном расстоянии протоплазматические нити, имеют по своей длине утолщения и очень напоминают растущие нервные волокна, снабженные нежными варикозностями. Однако внимательный просмотр препаратов позволяет установить их происхождение от соединительнотканых клеток. Наши наблюдения показывают, что состояние нервных элементов матки в разные сроки беременности неодинаково.

На ранних стадиях беременности обнаруживаются изменения в элементах вегетативной иннервации матки. По ходу тонких безмякотных нервных волокон, идущих в составе тонких нервных пучков, наблюдаются очень мелкие и нежные варикозные утолщения, располагающиеся приблизительно на равном расстоянии друг от друга (рис. 1).

Эти изменения не являются специфическими для вегетативных волокон только беременной матки. Их можно видеть у тех же животных и во влажной среде. Более того, подобные нежные варикозные утолщения можно наблюдать в различных участках нервной системы у очень молодых животных.

Варикозное состояние тонких, преимущественно вегетативных волокон на ранних сроках беременности является, несомненно, обратимым. Нам не удавалось видеть их дегенерации. По мере увеличения срока беременности, число мелковарикозных волокон постепенно уменьшается, и ко второй половине беременности они совершенно исчезают. В этом факте мы усматриваем подтверждение нашего предположения, что появление своеобразных мелких четковидных варикозностей на тонких волокнах отражает какое-то особое функциональное их состояние.

Подтверждает эту мысль и то обстоятельство, что эти мелкие и нежные варикозности значительно отличаются от варикозных утолщений нервных волокон, наблюдаемых при патологических процессах в организме, а также от тех варикозностей и натексов нейроплазмы, т. е. явлений раздражения, которые мы видели в некотором количестве по ходу чувствительных нервных волокон в матке нормальных небеременных кошек.

При изучении нервного аппарата беременных маток, вопреки нашему ожиданию, оказалось, что чувствительных волокон с явлениями раздражения в беременной матке меньше, чем в исследованных нами небеременных матках. Следовательно, этот феномен не связан непосредственно с беременностью, т. е. с условиями вызываемыми ростом матки и эмбриона.

Рецепторы в беременной матке занимают своими ветвлениями очень обширные пространства, — значительно большие, чем в небеременной. Они как бы растянуты по гипертрофированному субстрату.

Нам ни разу не удавалось видеть в беременной матке компактных кустиков (1—3 поля зрения при окуляре 7 и объективе 40), которые часто

встречаются в небеременной матке. По-видимому, раздражители, стимулирующие рост соединительнотканых, мышечных и сосудистых элементов

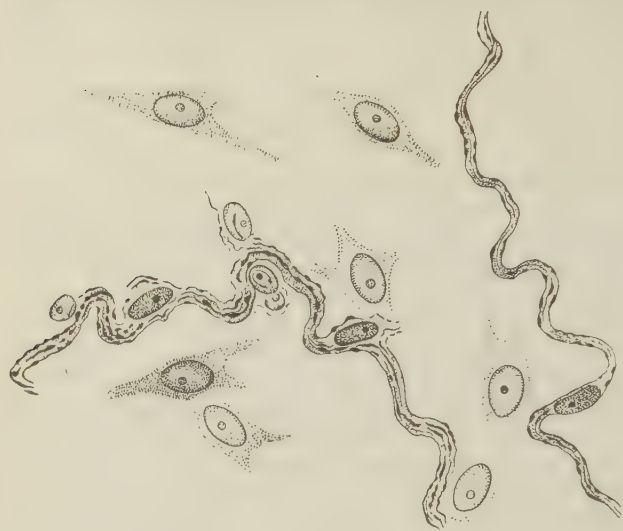


Рис. 1. Мелковарикозные вегетативные волокна. Матка кошки. Ранний срок беременности. Цейсс. Ок. 10, сб. 40×

матки, оказывают воздействие и на ее нервные компоненты и вызывают их рост, в результате чего рецепторные образования распространяются на значительные большие площади.

На более поздних сроках беременности ближе к ее середине появляются и сохраняются до конца чрезвычайно характерные изменения структуры преимущественно чувствительных волокон матки, которые представляются нам очень интересными и заслуживающими внимания физиологов.

Многие нервные волокна в особенности концевые ветвления мякотных волокон среднего и тонкого калибра обнаруживают по своему ходу очень своеобразную извитость, напоминающую записанную на кимографе кривую с острыми вершинами зубцов. Извитые участки различной длины обычно чередуются с неизвитыми участками (рис. 2 и 3).

Обычно извитость нервных волокон трактуется как резерв для растяжения при увеличении объема органа или как состояние патологического раздражения. Можно еще предположить, что извитость волокон является результатом сокращения органа или отдельных его участков при фиксации.

При том способе фиксации, который мы применили для данного исследования, объем органа не менялся, и поэтому извитость волокон может быть признана существующей прижизненно.

Представление о том, что извитость волокон беременной матки является резервом для дальнейшего растяжения, по-видимому, отпадает, так как извитые волокна имеются и в предельно растянутой матке перед самыми родами.

Извитые волокна, по-видимому, появляются в результате интенсивного роста волокна на определенных участках. Мы наблюдали характерную извитость на тончайших терминальных веточках (рис. 3). Возможно, что рост начинается в области концевых ветвей рецептора, которые затем утолщаются и становятся более проксимальными участками рецептора.

Кроме того, нам удалось наблюдать у некоторых животных коллатеральный рост, т. е. отхождение тонких отростков от основных нервных волокон. Эти нежные веточки снабжены на концах утолщениями, так называемыми конусами роста (рис. 4). Как при каждом компенсаторном новообразовании нервных волокон, здесь отмечается некоторая избыточность процесса. Можно видеть, как от одного волокна отходит много отростков, часть которых, вероятно, не установив функциональных связей, погибнет.

Важно отметить, что указанная перестройка иннервационных структур не сопровождается изменениями калибра волокон. В беременной матке, так же как и в небеременной, имеются волокна разного диаметра: и тонкие, и средние, и толстые. Исходя из этого можно сделать заключение, что параллельно с увеличением объема и массы органа идет линейный рост как

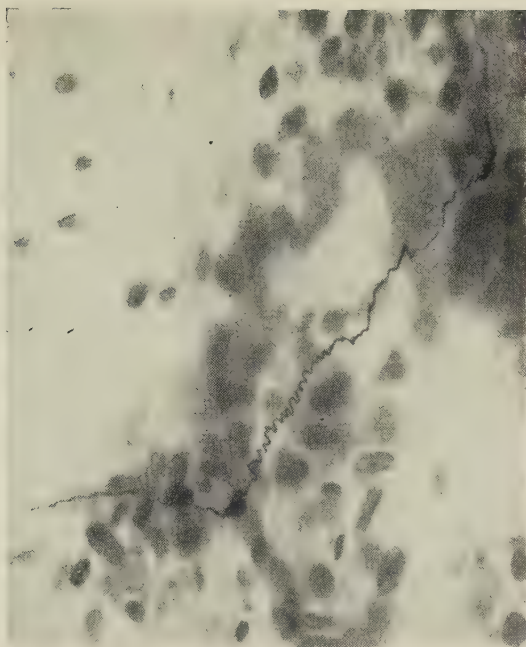


Рис. 3. Участок рецептора с извитыми волокнами.
Матка кошки. Средний срок беременности. Цейсс.
Ок. 10, об. 8 ×

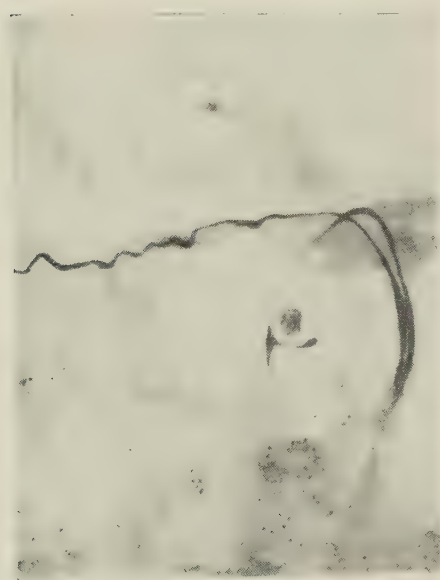
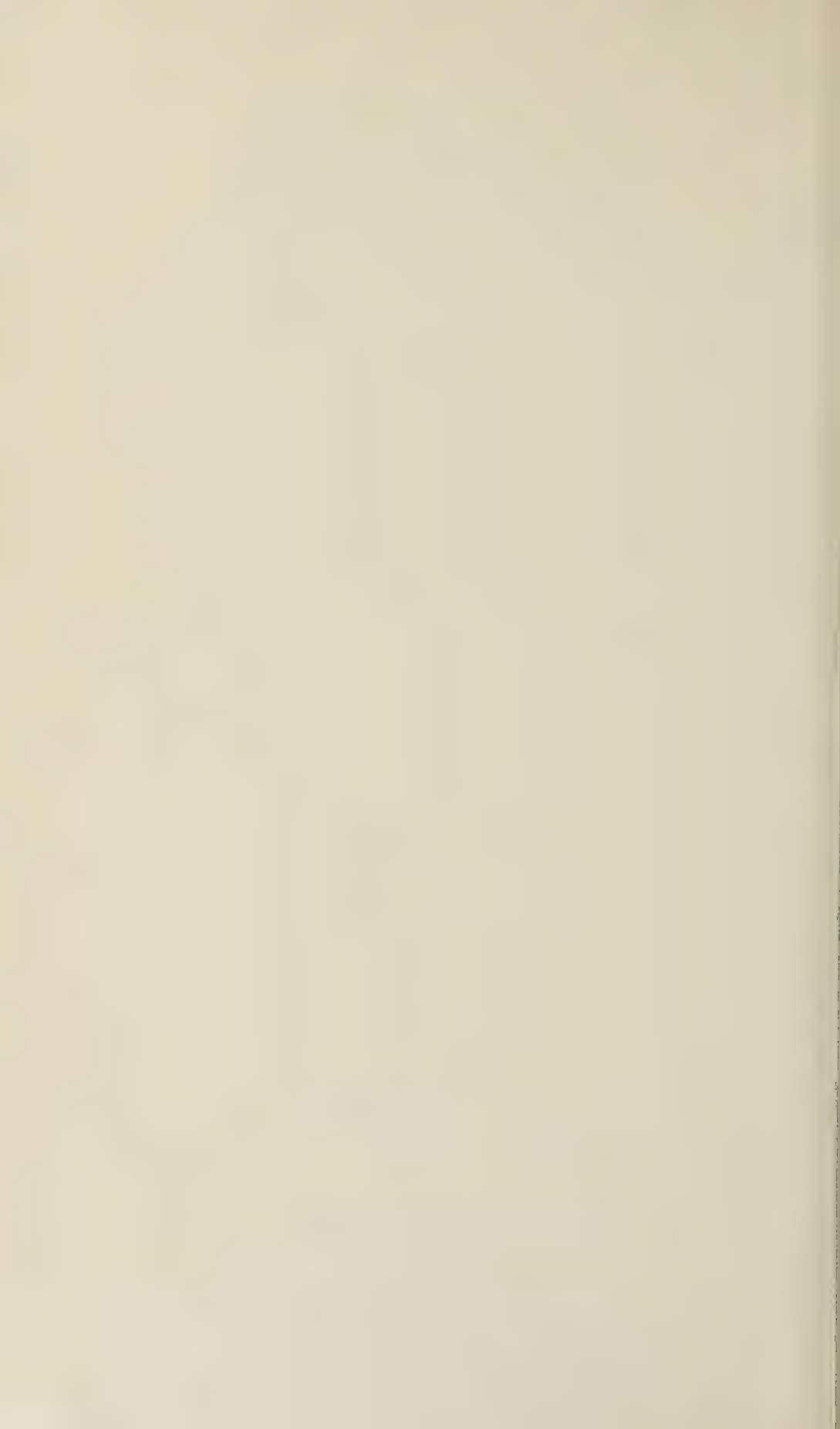


Рис. 4. Образование коллатералей. От
основного волокна отходит веточка с
конусом роста на конце. Матка кошки.
Средний срок беременности. Цейсс.
Ок. 10, об. 40 ×



ферентных, так и афферентных волокон. О том же говорит их извитость и новообразование коллатералей.

На основании ряда работ (^{1,3}) известно, что чувствительность беременной матки возрастает с увеличением срока беременности. Исходя из этих наблюдений можно предполагать, что извитость волокон беременной матки является выражением приспособления к новому функциональному состоянию органа и связана с повышением чувствительности рецепторов.

По физиологическим данным (^{17,14}) и др.), нервные окончания должны обладать достаточной величиной поверхности, воспринимающей раздражения для накопления количества энергии, необходимого для возникновения



Рис. 2. Чередование извитых и гладких участков волокна (часть рецептора). Матка кошки. Средний срок беременности. Цейсс, Ок. 10, об. 40×

импульса. Извитые участки, по-видимому, способствуют увеличению воспринимающей поверхности, а следовательно, и понижению порога чувствительности рецептора.

Институт нормальной и патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
13VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Ш. Айрапетянц, Е. Ф. Крыжановская, Сборн. научн. тр. Центр. инст. акушерства и гинекологии, Л., 10 (1947). ² Т. П. Баккал, Сборн. Рефлекторные реакции во взаимоотношениях материнского организма и плода, Л., 1954. ³ С. К. Гамашидзе, Материалы к физиологии интероцепторов женской половой сферы, Диссертация, Л., 1948; Тбилиси, 1951. ⁴ А. П. Гладкий, Арх. анат., гистол. и эмбриол., № 1 (1957). ⁵ Н. В. Оноприенко, Акушерство и гинекология, № 1 (1955). ⁶ М. Разумовский, О нервах слизистой оболочки беременной матки у млекопитающих, Диссертация, СПб., 1881. ⁷ Л. И. Чернышева, Сборн. работ по акушерству и гинекологии, Свердловск, 1949. ⁸ W. Dahl, Zs. f. Geburts. u. Gynäkol., 78, 539 (1916). ⁹ B. Fischer-Wasels, W. Büngeler, Verhandl. d. deutsch. Path. Gesellsch., 6, 129 (1931). ¹⁰ H. Fröböse, Zs. f. mikr.-anat. Forsch., 37, 17 (1935). ¹¹ E. Gilierspie, Am. J. Obstetr. and Gynaecol., 59, № 5 (1950). ¹² J. Hoogkamer, Arch. Gynäkol., 99, H. 2 (1913). ¹³ K. Mabuchi, Mitteil. aus d. Med. Fakult. d. Kaiserl. Univers. zu Tokyo, 31, H. 3 (1924). ¹⁴ Rashton, цит. по (¹⁷). ¹⁵ Remak, цит. по (¹³). ¹⁶ H. Stieve, Zs. f. mikr.-anat. Forsch., 17, 371 (1929). ¹⁷ J. Tönnies, Acta Physiol. Scand., 29, Fasc. 1 (1953).

Член-корреспондент АН СССР Н. Г. КОЛОСОВ

ОБ ИНТЕРСТИЦИАЛЬНЫХ КЛЕТКАХ КАХАЛЯ

Проблема интерстициальных клеток Кахаля приравнивается в настоящее время по своему значению к проблеме межнейрональных связей.

По поводу морфологического и физиологического значения интерстициальных клеток существуют различные и противоречивые взгляды. Кахаль, впервые описавший интерстициальные клетки ⁽¹⁾ в кишках, железистых кровеносных сосудах, пользовался при своих исследованиях старым методом Гольджи. Он был убежден, что интерстициальные клетки — образ

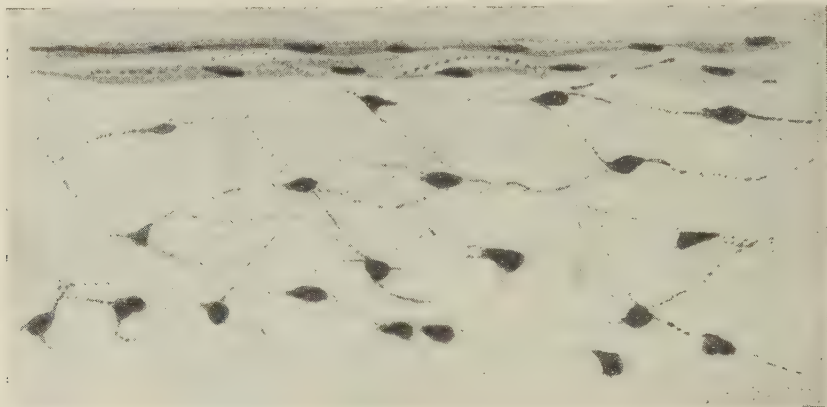


Рис. 1. Синцитий интерстициальных клеток. Толстая кишка кошки. Метиленовая синь по Догелю. Перерезаны подчревные нервы. Лейтц. Об. 40, ок. 12×

жения нервной природы, и назвал их «симпатическими интерстициальными нейронами». Буке ⁽²⁾ всегда считал последние за примитивные нервные клетки и придавал им большое значение. По Буке интерстициальные клетки всегда имеются в конце основного симпатического сплетения и образуют промежуточные структуры, являющиеся активной областью, истинным «Umwegungsstelle der Erregung». Они связаны с интервируемыми элементами при помощи перитерминальной сети.

Вместе с тем авторы рассматривают интерстициальные клетки как особую форму соединительнотканых клеток (^{3,4} и др.). Существует также большая группа исследователей, которые убеждены в том, что интерстициальные клетки представляют собой не что иное как леммнобласты ⁽⁵⁻⁸⁾.

Особого внимания заслуживают наблюдения Б. И. Лаврентьева, считающего интерстициальные клетки за шванновские клетки, которые анастомозируют своими отростками и образуют синцитий (рис. 1), являющийся общим проводящим протоплазматическим путем для вегетативных и афферентных волокон. Это предположение Б. И. Лаврентьева нашло полное подтверждение в опытах Н. Г. Колосова и А. М. Мещерякова ⁽⁹⁾, наблюдавших избирательную дегенерацию симпатических волокон в шванновских тросах *m. retractor penis* и еще раньше в гладкой мускулатуре прямой кишки.

Это заставляло думать, что волокнистые структуры, описанные многими авторами в интерстициальных клетках, надо рассматривать как нервные волокна, как аксоны. Б. И. Лаврентьеву ⁽⁵⁾ удалось показать, что неко

орые аксоны, проходящие в шванновском синцитии, выходят в гладкую мускулатуру кишечника и дают окончания на ее клеточных элементах.

Такое толкование природы и значения интерстициальных клеток, представляется наиболее приемлемым. Но в последние годы появился ряд работ, стремящихся обосновать положение о нервной природе интерстициальных клеток (^{2, 10-13}).

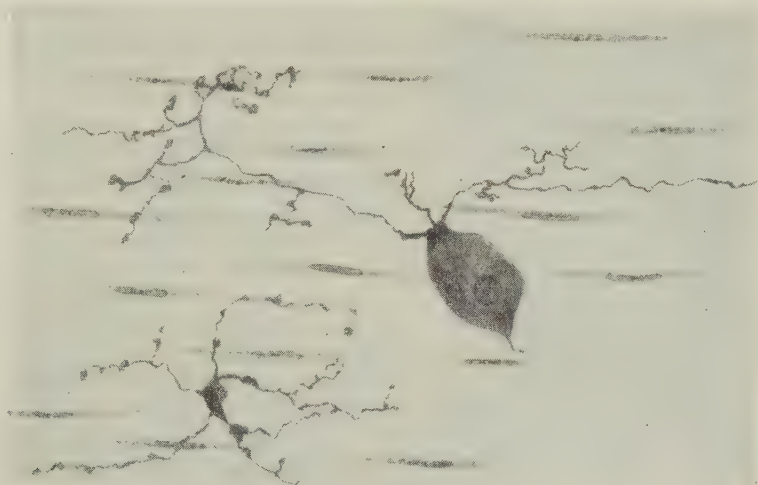


Рис. 2. Клетка II типа Догеля и интерстициальная клетка. Тонкий отдел кишечника кошки. Метиленовая синь по Догелю. МБИ-1. Об. 40, ок. 10 ×

Особенно решительно в этом смысле высказывается в своих последних публикациях Мейлинг. По его мнению, концевое звено вегетативной нервной системы состоит из периферической нервной сети, которая складывается из автономных интерстициальных клеток, являющихся обычными симпатическими нейронами. Они выполняют роль посредников между иннервируемыми элементами и постганглионарными нейронами, которые непосредственного общения с клетками иннервируемой ткани не имеют. Постганглионарные вегетативные волокна образуют на элементах периферической нервноклеточной сети концевые аппараты, подобные концевым аппаратам, которые преганглионарные волокна образуют на постганглионарных нейронах. Мнение Мейлинга разделяет и Хабонеро. Таким образом, авторы вводят третий промежуточный нейрон в эфферентную цепочку Ленгеля и разрушают тем самым наше привычное понимание строения автономной нервной системы, установившееся на основе многих гистологических и физиологических наблюдений прошлого и настоящего столетия.

В последние годы мне пришлось много работать по иннервации пищеварительного тракта и постоянно встречаться с интерстициальными клетками. Имея в виду всю сложность и важность проблемы интерстициальных клеток, я использовал для изучения их морфологии несколько нейрогистологических методов, начиная со старого метода Гольджи и кончая новейшими нейрофибриллярными методиками и в частности методом Бильшовского — Грос. Наряду с методами серебрения я широко использовал метод метиленовой сини по Догелю.

Мои препараты не позволяют мне отнести интерстициальные нейроны Хахалы к образованиям нервной природы. Я не обнаружил в них нейрофибрилл, я не видел на них никогда нервных окончаний, о которых пишут Мейлинг и Хабонеро. На рис. 2, на котором представлены одновременно клетка II типа Догеля и интерстициальная клетка, окрашенные метиле-

новой синью, ясно видно, что это совершенно различные морфологические структуры, которые Мейлинг без всякого на то основания помещает в периферическую сеть нервных клеток, толкуя и клетки II типа Догеля

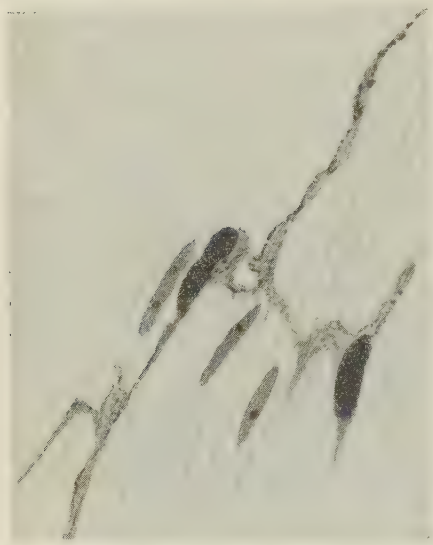


Рис. 3. Синцитий интерстициальных клеток в мочевом пузыре кошки. Перерезан подчревный нерв. Послеоперационный срок 72 часа. В протоплазме синцития интерстициальных клеток проходят дегенерирующие симпатические волокна. Бильшовский — Грос. Лейтц. Об. имм. 1/12, ок. 10 ×

и интерстициальные клетки как обычные симпатические нейроны. Для этого, по крайней мере судя по иллюстрациям авторов, нет никакого морфологического основания. Интерстициальная клетка на рис. 2 весьма напоминает глиальную клетку, отходящий от клетки II типа протоплазматический отросток заканчивается типичным рецепторным образованием. Подобные рецепторные образования дендритов клеток II типа Догеля были описаны в последнее время у различных позвоночных (14-16).

Это обстоятельство не позволяет нам согласиться с Мейлингом и Хабонеро, рассматривающими клетки II типа как элементы периферической клеточной нервной сети.

Для того, чтобы лучше обосновать свои взгляды на природу и значение интерстициальных клеток, я повторил свои старые опыты с перерезкой подчревных нервов и через 72—96 часов после операции изучал гладкую мускулатуру прямой кишки и мочевого пузыря кошки методом Бильшовского — Грос и методом метиленовой сини Догеля.

Результаты исследований подтвердили наше старое мнение. Мы получили те же картины, что и 20 лет назад. В тяжках шванновского синцития или, что то же, в тяжках синцития интерстициальных клеток, я увидел и биполярно дегенерирующие симпатические волокна, которые многими исследователями описывались как нейрофибриллы (рис. 3). Другими словами, в синцитии интерстициальных клеток мы наблюдали дегенерирующие аксоны нейронов нижнебрюшечного узла.

На основании изложенного я отвергаю положение Мейлинга, Хабонеры и др., рассматривающих интерстициальные клетки как ганглиозные нервные клетки. Для такого толкования отсутствуют морфологические данные. В своих настоящих выводах я должен подтвердить мнение Лаврентьева в свои прежние исследования. Проблема интерстициальных клеток требует дальнейших гистологических и экспериментальных исследований.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
4 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Y. Cajal, Histologie du système nerveux de l'homme et des vertébrés, 2, part. Paris, 1911. ² J. Boeke, Acta Anatomica, 8, № 1/2, 18 (1949). ³ А. С. Догель, Arch. mikr. Anat. u. Entwickl., 46 (1895). ⁴ A. Abraham, Zs. Zellforsch. u. mikr. Anat., 27, H. 5 (1938). ⁵ Б. И. Лаврентьев, Морфология автономной нервной системы, М., 1939. ⁶ L. Van Esveld, Proc. Kon. Akad. v. Wetensch. to Amsterdam, 29 (1926). ⁷ А. Шабаш, Zs. Zellforsch., 10, 254 (1930). ⁸ А. Шабаш, Zs. Zellforsch., 2, 657 (1934). ⁹ Н. Г. Колосов, А. М. Мещеряков, Тр. Казанск. мед. инст., 2, 1938, стр. 230—237. ¹⁰ V. Jabonero, Acta Neurovegetativa, 5, 1 (1952). ¹¹ V. J. Jabonero, Zs. mikr. anat. Forsch., 61, H. 4 (1955). ¹² Н. А. Мейлинг, J. Comp. Neurol., 99, № 3, 495 (1953). ¹³ Н. А. Мейлинг, Die Neurovegetative Peripherie, Wiesbaden, 1955. ¹⁴ Т. С. Иванова, ДАН, 112, № 6 (1957). ¹⁵ А. А. Милохин, Аfferentная иннервация пищеварительного тракта у некоторых низших позвоночных, Диссертация, Л., 1956.

МИКРОБИОЛОГИЯ

Н. А. ЗЕЙТЛЕНКО, О. В. КОНОШ и Э. Р. ПИЛЛЕ

**ВЛИЯНИЕ МЕТАБОЛИТОВ И АНТИМЕТАБОЛИТОВ ЦИКЛА
ТРИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА РАЗМНОЖЕНИЕ ВИРУСА
ОСПОВАКЦИНЫ В КУРИНЫХ ЭМБРИОНАХ**

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 10 V 1957)

Уже в первые годы изучения проблемы физиологии вирусов был поставлен вопрос о том, какое значение для размножения вирусов имеют окислительные процессы (^{3-10, 15, 18}).

Как известно, в центре процессов тканевого обмена животных и растительных организмов находится дыхательный цикл трикарбонновых кислот. Естественно, что вопрос о значении цикла трикарбонновых кислот для размножения вирусов привлекал к себе внимание.

Рыжков, Сухов, Смирнов, Городская (^{4, 5, 7}) изучали вирус мозаики табака. Они с отрицательным результатом испытывали влияние малоната натрия, который является подавителем сукциндегидразы и блокирует одно из важных звеньев трикарбоннового цикла, а также влияние метаболитов этого цикла — пировиноградной и фумаровой кислот на развитие некротической реакции у табака, вызываемой вирусом мозаики.

В последние годы ряд аналогичных работ был посвящен вирусу гриппа. Аккерман (⁹) обнаружил, что малонат натрия может полностью подавлять размножение вируса гриппа (штамм PR₈) в культуре переживающих тканей. По данным Ханнун (¹³) не только малонат натрия, но и другие подаватели дегидразы янтарной кислоты снижают выход гриппозного вируса при заражении куриных эмбрионов. Даниельс, Итон и Перри (¹¹) нашли, что в культурах ткани и в деэмбрионированных яйцах соли пировиноградной кислоты стимулировали размножение штамма PR₈ вируса гриппа, а соли лимонной, α -кетоглутаровой, янтарной, фумаровой, яблочной и уксусной кислот не оказывали действия. При заражении куриных эмбрионов Зейтленок и Вагжанова (²) наблюдали подавление развития штамма Шклявер вируса гриппа малонатом натрия, стимуляцию — солями лимонной и янтарной кислот и отсутствие влияния солей фумаровой, яблочной и пировиноградной кислот. В опытах Фанконье (¹²) янтарная кислота подавляла вирус гриппа в куриных эмбрионах. Но здесь, очевидно, имела место гибель вируса в результате сильного подкисления среды, так как вместо нейтральной соли употреблялась свободная кислота. Маулдер (¹⁷) не обнаружил влияния малоната натрия и соли пировиноградной кислоты на развитие вируса пневмонии кошек.

Мало сведений имеется в этом отношении о вирусе осповакцины. Томпсон (¹⁸) испытывал действие различных веществ на вирус осповакцины в культуре переживающих тканей по Мейтланд. В этих опытах соли пировиноградной, лимонной, янтарной, фумаровой и яблочной кислот были безразличны, а малонат натрия оказывал слабое влияние на развитие вируса.

Настоящая работа посвящена изучению действия метаболитов и антиметаболитов цикла трикарбонновых кислот на размножение вируса осповакцины в куриных эмбрионах.

Методика работы в основном заключалась в следующем. Большинство испытанных веществ растворялось в дистиллированной воде. Аденозинтрифосфорную кислоту растворяли в фосфатном буфере pH 7,4. Янтарную, пировиноградную, малеиновую и малоновую кислоты нейтрализовали двууглекислой содой, а аденозинтрифосфорную кислоту — едким натрием до нейтральной реакции. Остальные препараты имелись в виде нейтральных солей. Растворы испытуемых веществ стерилизовались на водяной бане при 100°, либо к ним добавляли антибиотики. В объеме 0,1 мл они вводились на хориоаллантоисную оболочку 10—12-дневных куриных эмбрионов через воздушный мешок. Через 5—10 мин. туда же вводили вирус оспы вакцины в виде взвеси хориоаллантоисных оболочек зараженных куриных эмбрионов в концентрации 10^{-3} — 10^{-4} . После инкубации в течение 42 часов при 35° развитие вируса определялось по наличию вирусных гемагглютининов по отношению к эритроцитам кур, чувствительным к вирусу оспы вакцины. Контрольным эмбрионам вместо раствора препарата вводили соответственно 0,1 мл дистиллированной воды или фосфатного буфера.

Таблица 1

Влияние метаболитов цикла трикарбоновых кислот и их аналогов на развитие вируса осповакцины

Вещество (по 10 мг на эмбрион)	Опыт		Контроль		Разность между контролем и опытом	Минимальная статистически достоверная разность
	результат заражения	%	результат заражения	%		
Малонат натрия	30/60	50	41/61	67	17	18
Янтарнокислый натрий	15/25	60	19/25	76	16	25
Лимоннокислый натрий	41/57	72	41/61	67	5	16
Пировинограднокислый натрий	12/20	60	12/19	63	3	27
Фумаровокислый натрий	13/14		24/24			
Малеиновокислый натрий	17/20		14/14			
Метилловый эфир янтарной кислоты	9/33	27	24/40	60	33	25

Примечание. Над чертой — число эмбрионов с положительной РГА. Под чертой — число зараженных эмбрионов. Статистическая достоверность разности показателей в этой и других таблицах определялась по А. Я. Боярскому „Таблицы достоверности статистических показателей“, М., 1947.

В табл. 1 представлена сводка результатов испытания ряда антиметаболитов, метаболитов и близких к ним веществ. Из таблицы видно, что соли малоновой, янтарной, лимонной и пировиноградной кислот не оказывали заметного влияния на развитие вируса осповакцины. Разность между опытом и контролем в проценте эмбрионов, у которых обнаруживался вирус, значительно ниже минимальной разности, имеющей статистическую достоверность. Соли фумаровой кислоты и ее изомера — малеиновой кислоты оказались токсичными для эмбрионов и тем не менее также не влияли на размножение вируса осповакцины. Из числа испытанных веществ только метилловый эфир янтарной кислоты давал статистически достоверное подавление этого вируса.

Необходимо было выяснить, не действует ли метилловый эфир как антагонист и конкурент самой янтарной кислоты. Для этого был поставлен опыт, в котором была сделана попытка снять подавляющее действие метилового эфира янтарной кислоты предварительным введением янтарнокислого натрия.

У эмбрионов, которым вводился янтарнокислый натрий, вирус развивался так же, как и в контроле. У эмбрионов, которым вводили янтарнокислый натрий, а затем метилловый эфир янтарной кислоты, развитие вируса указанными выше методами не удавалось обнаружить, как и в том случае, когда им вводили только метилловый эфир янтарной кислоты. Отсюда следует, что действие метилового эфира янтарной кислоты, по-видимому,

не связано с блокированием обменных процессов цикла трикарбоновых кислот.

Была также проведена серия опытов с аденозинтрифосфатом (АТФ). В некоторых опытах АТФ применялся в количестве по 5 мг на эмбрион, в других — по 10 мг на эмбрион. Сводные данные указанных опытов видны из табл. 2. Они говорят о том, что введение АТФ в куриный эмбрион не отражалось на развитии вируса осповакцины. Результаты изложенной работы приводят к выводу, что вирус осповакцины иначе относится к влиянию метаболитов и антиметаболитов цикла трикарбоновых кислот, чем вирус гриппа. На одной и той же мощности одних и тех же препаратов, примененных в одной и той же дозе, малонат натрия подавлял, а соли янтарной и лимонной кислот стимулировали размножение вируса гриппа⁽²⁾ и были безразличны для вируса осповакцины в описанных выше опытах. Эти наблюдения

согласуются также с данными Томпсона⁽¹⁸⁾, полученными в культурах переживающих тканей. Таким образом, размножение вируса осповакцины с процессами аэробного тканевого дыхания не связано или, по крайней мере, связано не в такой степени, как размножение вируса гриппа. Различное отношение указанных двух вирусов к обменным процессам цикла трикарбоновых кислот представляет большой интерес с точки зрения понимания природы вирусов и говорит в пользу того мнения, что различные виды вирусов имеют индивидуальные особенности обмена веществ.

Определенный интерес представляет также независимость размножения вируса осповакцины от введения в эмбрион АТФ. Воробьева⁽¹⁾ обнаружила, что введение АТФ в куриный эмбрион стимулирует, и иногда довольно значительно, размножение вируса гриппа. Отсюда ею был сделан вывод, что одним из источников энергии, необходимой для биосинтеза веществ вируса гриппа, является аденозинтрифосфорная кислота. Если это правильно, то различное отношение к введению АТФ, возможно, свидетельствует о существовании различий между вирусами гриппа и осповакцины также в отношении источников потребляемой энергии.

Институт вирусологии им. Д. И. Ивановского
Академии медицинских наук СССР

Поступило
10 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Воробьева, В кн. Прobl. общ. вирусологии, М., 1953, стр. 9.
- ² Н. А. Зейтленок, В. А. Вагжанова, В кн. Прobl. общ. вирусологии, М., 1953, стр. 5.
- ³ В. Л. Рыжков, Е. П. Громыко, Рефер. работ Отд. бисл. наук АН СССР за 1940 г., М., 1941, стр. 96.
- ⁴ В. Л. Рыжков, В. А. Смирнова, С. С. Городская, Рефер. работ Отд. бисл. наук АН СССР за 1944 г., М., 1945, стр. 73.
- ⁵ В. Л. Рыжков, В. А. Смирнова, С. С. Городская, Биохимия, 11, 3, 197 (1946).
- ⁶ В. Л. Рыжков, А. И. Семич, Булл. эксп. бисл. и мед., 24, 4, 10 (1947).
- ⁷ В. Л. Рыжков, К. С. Сухов, Биохимия, 9, 4, 154 (1944).
- ⁸ W. W. Ackermann, J. Biol. Chem., 189, 1, 421 (1951).
- ⁹ W. W. Ackermann, J. Exp. Med., 93, 6, 635 (1951).
- ¹⁰ W. W. Ackermann, R. B. Johnson, J. Exp. Med., 97, 3, 315 (1953).
- ¹¹ J. B. Daniels, M. D. Eaton, M. E. Perry, J. Immun., 69, 3, 321 (1952).
- ¹² B. Fanconier, C. R., 239, 25, 1886 (1954).
- ¹³ C. Hannon, C. R., 235, 22, 1445 (1952).
- ¹⁴ J. L. Ingraham, T. O. Roby, J. H. Peterson, Arch. Biochem., 46, 1, 215 (1953).
- ¹⁵ W. G. Mogabgab, F. L. Horsfall, J. Exp. Med., 96, 6, 531 (1952).
- ¹⁶ H. Morgan, J. Exp. Med., 99, 5, 451 (1945).
- ¹⁷ J. W. Moulder, Bacter. Rev., 18, 3, 170 (1954).
- ¹⁸ R. L. Thompson, J. Immun., 55, 4, 345 (1947).

Таблица 2

Испытание действия АТФ на развитие вируса осповакцины в куриных эмбрионах

Количество АТФ (мг на эмбрион)	Опыт		Контроль		Разность между контролем и опы- том, %	Минимальная ста- тистически досто- верная разность
	результат зараже- ния	%	результат зараже- ния	%		
5,0	46/59	78	37/53	70	8	16
10,0	9/25	36	16/27	59	23	28

Примечание. Значение цифр над чертой и под чертой те же, что в табл. 1.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. Б. ЕРМИЛОВ

К ВОПРОСУ О ФИЗИОЛОГИИ ЦВЕТЕНИЯ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 23 VIII 1957)

Переход растений к цветению и условия этого перехода давно привлекают к себе внимание. Однако до настоящего времени мало учитывалось значение индивидуальных особенностей самих растений, в частности мало исследовано влияние на цветение тех особенностей растений, которые зависят от качества взятых для посева семян; семена никогда не бывают одинаковыми даже в пределах одного колоса или плода (^{1, 2}).

Влияние особенностей семян на характер цветения выросших из них растений нам удалось наблюдать в одном из посевов кукурузы, проведенном семенами различной спелости. В опыте были высеяны семена пяти различных по скороспелости сортов кукурузы, убранные в фазу молочной и восковой спелости, а для одного сорта, кроме того, в начале молочной спелости *. Использованные для посева семена имели значительно меньший абсолютный вес, чем вес нормально вызревших семян данного сорта (табл. 1).

Таблица 1

Абсолютный вес использованных для посева семян кукурузы (в граммах)

Сорт кукурузы	Фаза спелости, в которую убраны семена			
	начало молочной	молочная	восковая	полная*
Первенец	—	121,4	191,1	200
Славгородская 270	—	81,5	158,2	—
Омская белая	—	126,3	163,6	—
Харьковская белая зубовидная	—	158,9	222,1	240—300
Северо-Дакотская	145,9	177,9	209,7	250—270

* По данным (*).

Таблица 2

Высота растений кукурузы до верхушки метелки перед уборкой (в сантиметрах)

Сорт кукурузы	Фаза спелости, в которую убраны семена		
	начало молочной	молочная	восковая
Первенец	—	165,7±3,96	153,0±4,06
Славгородская 270	—	153,5±3,10	144,3±2,49
Омская белая	—	167,3±2,84	146,7±2,12
Харьковская белая зубовидная	—	190,8±4,71	206,1±2,90
Северо-Дакотская	189,6±4,41	181,4±3,26	184,3±2,98

Недоразвитость семян не помешала им дать хорошие всходы, из которых развились вполне нормальные растения. Каждый вариант семян высевался в 4-кратной повторности квадратно-гнездовым способом с прорывкой до трех растений в гнезде. Всего в варианте было 60 растений (20 гнезд). В период прорастания обнаружилась некоторая разница в темпах появления всходов и в общей всхожести между семенами различной спелости, но различия не превышали 1—2 дней. Всходов появилось достаточно, и во всех вариантах была обеспечена заданная густота стояния растений. Не

* Семена, использованные для посева, были получены от Л. И. Сергеева, за что, пользуясь случаем, приношу ему благодарность.

было заметных различий между растениями сравниваемых вариантов в пределах сорта и в течение периода вегетации. Это видно также при сравнении высоты растений перед уборкой (табл. 2). Небольшая срединная ошибка свидетельствует о довольно большой выравненности растений по высоте в пределах варианта.

Таким образом, ко времени наступления цветения растения кукурузы в опыте в пределах сорта и повторности были внешне достаточно выравнены.

С начала цветения все опытные растения периодически осматривались, для каждого растения отмечалось время зацветания метелки и каждого из початков. Началом цветения считалось появление первых тычинок или кончиков нитей на верхушке початка. Поскольку в разных вариантах к концу опыта оказалось неодинаковое количество растений и некоторые растения вследствие повреждений вредителями не цвели, ход цветения показан в виде процента цветущих соцветий (в данный день) от общего числа соцветий, зацветших в этом варианте к концу вегетации.

Лето 1956 г. было прохладным, и цветение даже самых ранних сортов Первенец, Славгородская, Омская) началось только в конце июля и было сильно растянуто: от зацветания первых соцветий до зацветания последних в некоторых вариантах проходило больше месяца. Как видно из данных табл. 3, спелость взятых для посева семян оказала большое влияние на время начала цветения как мужских, так и женских соцветий.

Таблица 3

Ход цветения растений кукурузы

Сорт кукурузы	Спелость семян	Число дней от полных всходов								Число дней от начала цвете- ния до цвет. 70% соцветий	
		до нач. цвет.	до цвет. 25%	до цвет. 50%	до цвет. 75%	до нач. цвет.	до цвет. 25%	до цвет. 50%	до цвет. 75%		
		мужские соцветия				женские соцветия				мужск.	женск.
Первенец	молочная восковая	46	53	56	63	45	56	63	71	17	26
		45	49	52	55	45	50	54	59	10	14
Славгород- ская 270	молочная восковая	50	53	59	66	50	56	61	69	16	19
		45	49	52	64	45	49	53	58	9	13
Омская бе- лая	молочная восковая	49	55	61	68	46	57	64	68	19	22
		45	51	54	56	45	51	56	62	11	17
Харьк. бел. зубовид.	молочная восковая	57	66	71	74	60	72	—	78	17	18
		53	61	66	69	56	65	70	74	16	18
Северо-Да- котская	нач.										
	молочн.	66	69	—	—	71	—	—	—	—	—
	молочная	66	68	71	—	66	—	—	—	—	—
	восковая	57	64	67	—	63	70	—	—	—	—

У растений из семян, убранных в восковой спелости, цветение первых мужских соцветий началось у всех сортов на 4—5 дней раньше, чем у растений из семян, убранных в молочной спелости. В качестве показателей дальнейшего хода цветения принято число дней от всходов до зацветания 25, 50 и 75% соцветий от числа соцветий, зацветших к концу вегетации. Каждая из отмечаемых фаз у растений из семян восковой спелости наступала раньше, чем у растений из менее спелых семян, причем этот разрыв по ходу цветения увеличивался. Так, фаза «цветение 25% мужских соцветий» наступала раньше на 4—5 дней, цветение 50% на 4—7 дней, а 75% — на 5—8 дней. Цветение у растений из семян, убранных в восковой спелости, проходило, таким образом, более дружно. На это указывает также и продолжительность периода от начала цветения мужских соцветий до фазы 75%, которая у растений из семян, убранных в восковой спелости у большинства сортов была на 7—8 дней короче.

Зацветание первых женских соцветий у растений из семян, убранных в восковой спелости, наступило на 4—5 дней раньше у трех сортов (Славгородская, Харьковская, Северо-Дакотская), у двух сортов цветение пер-

вых женских соцветий началось одновременно. Однако зацветание остальных соцветий проходило более дружно в вариантах, где семена были убраны в восковой спелости. Различия между растениями из семян разной спелости в пределах сорта в фазе «цветение 25% женских соцветий» составляли 6—7 дней, в фазе 50% 8—9 дней, в фазе 75% 4—12 дней. Период от начала цветения первых женских соцветий до цветения 75% у большинства сортов в вариантах, высеянных семенами восковой спелости, был на 5—6—12 дней короче. Таким образом, и зацветание женских соцветий у растений из более зрелых семян проходило дружнее.

Косвенным показателем более медленного генеративного развития растений кукурузы из семян, убранных в молочной спелости, является и более высокий рост у большинства сортов (см. табл. 2).

Приведенные данные показывают, что в нашем опыте степень зрелости семян, которая проявляется также в количестве веществ в эндосперме, не оказала ощутимого влияния на рост вегетативных частей растений кукурузы (⁴, ⁵). Степень зрелости семян заметно отразилась на различиях во времени наступления цветения, т. е. на скорости прохождения процессов предшествующих цветению. Это возможно лишь в том случае, если растения из семян различной спелости по-разному реагируют на одни и те же внешние условия, имеющие значение для прохождения стадийных изменений или, иначе говоря, если обмен веществ у этих растений протекает несколько иначе.

Приведенные данные позволяют также полагать, что неодновременность зацветания растений, которая постоянно наблюдается в поле, объясняется не только различиями в микроусловиях произрастания, но и индивидуальными особенностями семян, из которых эти растения выросли, в частности степенью их зрелости. В этом может быть одна из причин давно известного значения посева выравненными по размеру и более крупными семенами (⁶). При посеве более крупными семенами возможно большее значение имеет не столько сама по себе величина запаса веществ семян, сколько выравненность семян по развитию их зародыша и общей спелости зерна, а также по способности растений из таких семян более единообразно реагировать на внешние условия, в частности на условия, определяющие процессы развития.

Влияние индивидуальных особенностей семян должно приниматься во внимание как при постановке экспериментов по изучению физиологии цветения, так и при оценке получаемых данных, особенно в тех опытах, в которых только часть растений выколашивается или приступает к цветению, а также в тех случаях, когда цветение сильно растягивается. Влияние состояния семян, в частности их спелости и химического состава, необходимо учитывать и при изучении условий, имеющих значение для развития растений.

Институт биологии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
20 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Мичурин, Итоги шестидесятилетних работ, Изд. АН СССР, 1950.
² И. И. Туманов, Тр. Инст. физиол. раст., 3, в. 2, 46 (1946). ³ Руководство по апробации сельскохозяйственных культур, 2, М., 1949. ⁴ А. М. Леонтьев, Кукуруза — ценная кормовая культура, Ярославль, 1954. ⁵ В. П. Кузьмичев, Н. Н. Кулешов, Зап. Харьковск. сель.-хоз. инст. 11, 77 (1955). ⁶ И. В. Якушкин, Растениеводство, М., 1953.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ф. Ф. МАЦКОВ и Т. К. ИКОНЕНКО

**О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ВНЕКОРНЕВЫМ ПИТАНИЕМ,
ФОТОСИНТЕЗОМ И КОРНЕВЫМ ПИТАНИЕМ РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 30 VIII 1957)

В ряде работ (¹⁻¹⁷) было показано, что введение азота, а также зольных элементов через листья вызывает существенные сдвиги и изменения в ходе важнейших физиологических процессов — фотосинтеза, дыхания, деятельности ферментов и т. д. (^{1,2}).

В последние годы работами Харьковского сельскохозяйственного института показано также влияние внекорневого питания на процесс поглощения и использования минеральных питательных веществ корневой системой растений (¹⁸). В вегетационном опыте Н. И. Шереверя яровая пшеница Артемовка, получившая в период стеблевания и колошения внекорневую подкормку раствором мочевины, содержала в своих надземных органах значительно больше (по сравнению с контролем) не только азота, но и фосфора и калия. Несомненно, что это могло произойти только за счет более интенсивного поглощения этих элементов из почвы корнями растений. Н. И. Шереверя приходит к выводу, что внекорневую подкормку следует рассматривать как агротехнический прием. Факты, установленные Н. И. Шереверей, требовали дальнейшего изучения.

В 1956 г. нами была проведена серия опытов с томатами сорта «Маяк» в условиях водной культуры. Большое число томатных растений выращивалось на питательной смеси Гельригеля до 48-дневного возраста (фаза бутонизации — начало цветения), после чего у них определялась поглощающая поверхность корней по методу И. И. Колосова (¹⁹) и производился отбор для дальнейших опытов только таких экземпляров, у которых размеры поглощающей поверхности корневой системы были достаточно близкими. Отобранные растения разделялись на две группы — контрольную и подопытную, при этом для комплектования этих групп растения подбирались так, чтобы суммарная поглощающая поверхность корней всех растений одной группы была бы по возможности равна (или очень близка) другой. Затем растения обеих групп (по 16 в каждой группе) ставились на питательную смесь Гельригеля, к которой в качестве индикатора добавлялся радиоактивный изотоп фосфора (P^{32}) в количестве 20 μ Си на сосуд.

Далее группа подопытных растений получала внекорневую подкормку 1% раствором мочевины из расчета 4 мл раствора (т. е. около 18 мг азота) на сосуд. В последующие 10 суток у каждого подопытного и контрольного растения ежедневно при помощи счетчика Гейгера—Мюллера определялось (нарастающим итогом) содержание в листьях радиоактивного изотопа фосфора, поглощаемого корнями из питательного раствора. В получаемые отсчеты (средние из 10) вносилась поправка на естественный радиоактивный распад P^{32} за предшествовавший период времени. За июнь-июль 1956 г. такие опыты были проведены четыре раза. Сводные данные усредненных результатов всех четырех опытов представлены в табл. 1.

Динамика поступления в листья томатов P^{32} , поглощаемого корнями из питательного раствора, у контрольных и подкормленных растений (средние данные для 4 опытов, выраженные в импульсах радиоактивного распада за 1 мин.)

№ опыта	Поглощ. по- верхность корней в м²	Дни										№ опыта	Поглощ. по- верхность корней в м²	Дни																													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10																				
Контроль																						Внекорневая подкормка																					
1	0,2196	65	77	111	106	128	218	270	289	324	341	1	0,2113	71	128	220	222	258	285	361	503	594	636																				
2	0,2343	51	66	78	84	118	140	203	251	279	300	2	0,2342	72	90	146	156	205	243	322	443	636	675																				
3	0,2006	20	30	52	73	78	116	148	169	193	221	3	0,2005	33	53	86	123	141	273	300	355	428	490																				
4	0,1860	41	57	93	87	113	189	222	249	273	321	4	0,186	46	106	194	190	235	251	312	419	559	556																				
Средн.		0,2101	44	57	84	87	109	166	211	239	267	297	Средн.		0,2081	55	94	161	173	210	263	324	430	554	589																		

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что поглощение радиоактивного фосфора растениями, получившими внекорневую подкормку азотом, во всех случаях происходило более интенсивно, нарастая изо дня в день; разница достигла максимума на 10 день и составила (в среднем) 292 имп/мин, т. е. 98,3% в пользу подкормленных растений.

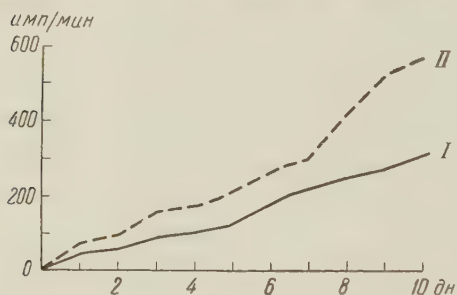


Рис. 1. Динамика поглощения P^{32} корнями томатов (средние данные из четырех опытов). I — контроль, II — растения, получившие внекорневую подкормку раствором мочевины

Ход поглощения P^{32} корнями контрольных и подопытных растений хорошо виден на рис. 1.

Мы не имели возможности проследить за ходом поглощения из субстрата азота, однако химический анализ растительного материала, произведенный после ликвидации первых трех опытов, показал, что и азот поглощается корнями подкормленных растений более интенсивно по сравнению с контрольными, о чем свидетельствуют следующие цифры процентного содержания азота в надземных и подземных органах томатных растений (средние из данных трех опытов):

	Листья	Стебли	Корни
Контроль	3,65	1,42	2,76
Внекорневая подкормка	4,25	3,13	3,14

Таким образом, факты, установленные Н. И. Шереверей в опытах с яровой пшеницей, подтвердились и в опытах с томатами.

Надо думать, что механизм воздействия внекорневого питания на поглощение минеральных веществ из субстрата корнями растений достаточно сложен и включает в себя все многообразие процессов обмена; однако несомненно, что одним из звеньев цепи, связывающей внекорневое и корневое питание растений, является фотосинтез. Не подлежит сомнению, что чем интенсивнее будет протекать процесс фотосинтеза, тем больше корни будут получать органической пищи, тем лучше будет осуществляться их рост и тем быстрее будет увеличиваться их поглощающая поверхность, что, в свою очередь, повлечет за собой повышение интенсивности поглощения минеральных веществ из субстрата. Более обильный приток в корни энер-

етического материала из листьев приведет к усилению дыхания корневой системы и это, опять-таки, может стать причиной более интенсивного поглощения минеральных веществ из питательного раствора.

Как уже отмечалось выше, экспериментально давно установлено, что внекорневые подкормки, как правило, повышают интенсивность фотосинтеза. Нас заинтересовало, какое влияние оказала внекорневая подкормка соевиной на процесс фотосинтеза у томатных растений в только что описанном нами опыте.

Определение интенсивности фотосинтеза было нами произведено перед ликвидацией первых трех опытов; мы пользовались весовым методом в модификации Г. М. Медведева (²⁰) и получили результаты, которые не трудно было предвидеть: внекорневая подкормка всякий раз весьма существенно повышала интенсивность фотосинтеза подопытных растений; среднее повышение интенсивности фотосинтеза у подкормленных растений по сравнению с контрольными составило 77%.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные дают дополнительные доказательства наличия тесной взаимосвязи между внекорневым, корневым и воздушным питанием растений.

Харьковский сельскохозяйственный институт
им. В. В. Докучаева

Поступило
29 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Ф. Мацков, Химиз. соц. земледел., № 5, 38 (1938); Зап. Харьковск., сель.-хоз. инст., 3, 229 (1941); Матер. научн. сессии Харьковск. сель.-хоз. инст., 1944, стр. 59; Зап. Харьковск. сель.-хоз. инст., 4, 81 (1945); ДАН, 66, № 4 (1949). ² Ф. Ф. Мацков, Я. Бузовер, Зап. Харьковск. сель.-хоз. инст., 6, 73 (1947). ³ Д. А. Комиссаров, Тр. Инст. физиол. раст. им. К. А. Тимирязева, 1, № 2 (1937). ⁴ Г. П. Устенко, ДАН, 32, № 9 (1941). ⁵ А. А. Рихтер, Н. Г. Васильева, ДАН, 30, № 7 (1941). ⁶ С. М. Маштаков, Изв. АН БССР, № 6, 45 (1952). ⁷ С. С. Сербин, Агробиология, № 5, 89 (1954). ⁸ П. А. Власюк, Л. Д. Ленденская, А. П. Кибаленко, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 19 (1954). ⁹ Ф. И. Учеваткин, А. А. Бородулина, Докл. УзбССР, № 7 (1950); Изв. АН УзбССР, № 6 (1952); № 3 (1953). ¹⁰ М. М. Эдельштейн, Внекорневая подкормка сельскохозяйственных растений, 1955, стр. 62. ¹¹ П. К. Урсулenco, там же, стр. 158. ¹² О. А. Гречуха, там же, стр. 107. ¹³ А. Я. Кокин, Тез. докл. Всесоюзн. совещ. по микроэлементам, Рига, 1955. ¹⁴ В. М. Дорохов, Физиол. раст., 4, в. 2 (1957). ¹⁵ A. P i r s o n, Zs. Bot., 31 (1937). ¹⁶ W. A. Roach, East Mallng Res. Stat. near Maidstone Kent, Ann. Rep. for 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025. ¹⁷ W. O. Roberts, ibid., p. 67. ¹⁸ Н. И. Шереверя, О взаимосвязи между внекорневым и корневым питанием растений, Автореферат, Харьковск. сель.-хоз. инст., 1956. ¹⁹ И. И. Колосов, Сов. агрoн., 12, 46 (1939). ²⁰ Г. М. Медведев, Сборн. научн.-исслед. работ Азово-Черноморск. сель.-хоз. инст., 6, 58 (1939).

И. Н. СВЕШНИКОВА

О ПОВЕДЕНИИ КРАХМАЛА В ПЛОДАХ МАСЛИЧНЫХ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 10 IX 1957)

Представление об углеводах как источнике образования жиров было недавно подтверждено Л. П. Ждановой при помощи меченых сахарозы и ацетата в опытах на горчице и подсолнечнике (¹). Было констатировано также включение меченой глюкозы в запасные вещества семян хлопчатника (²): наряду с интенсивным образованием радиоактивной целлюлозы происходило включение меченого углерода как в глицериновую, так и алифатическую часть молекулы жира. С помощью новой гистохимической методики нами изучался онтогенез масличных растений и роль крахмала и пластида в процессе образования жира (³).

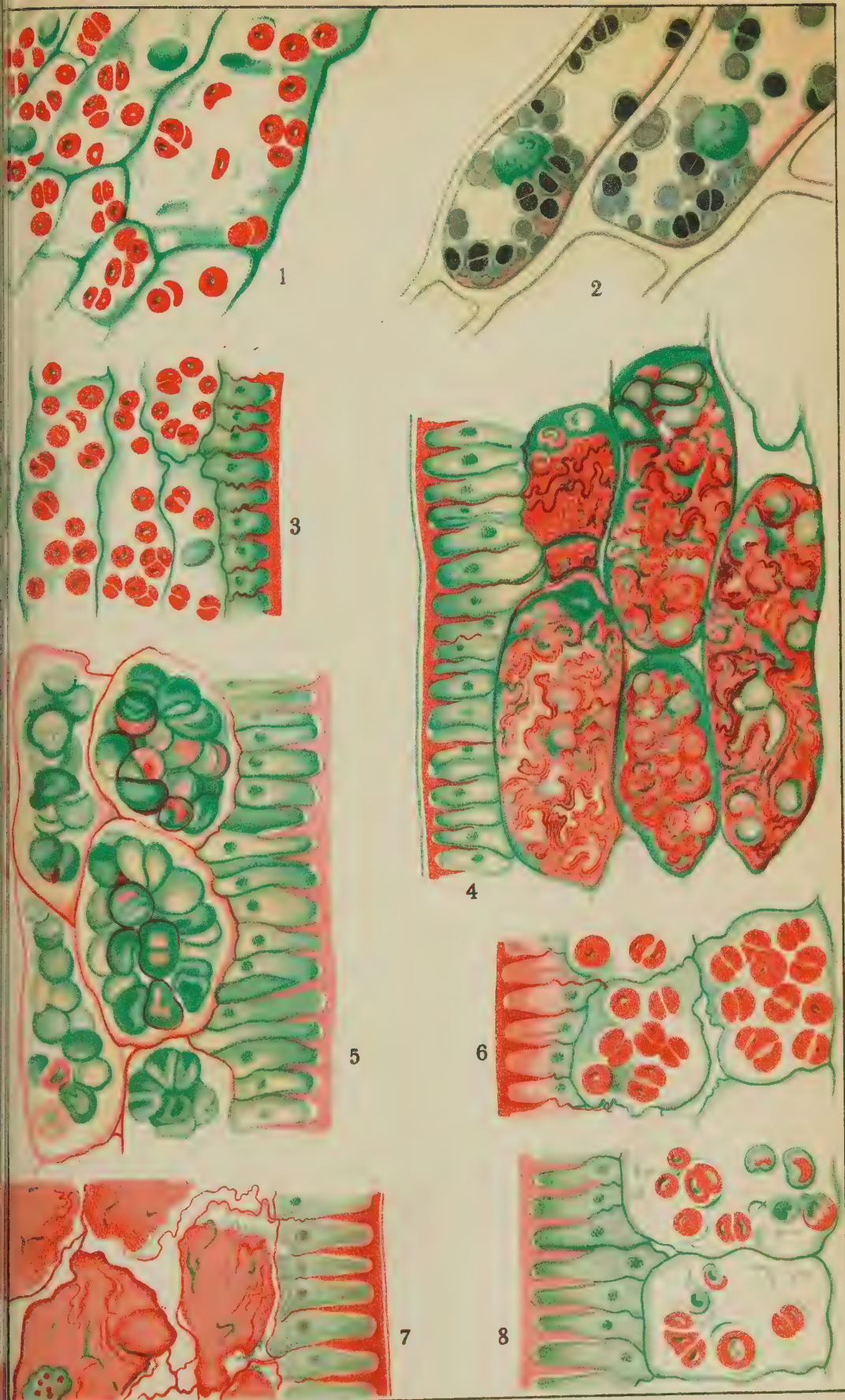
В настоящем исследовании изучались особенности превращения крахмала в пластидах, связанные с определенными этапами дифференцировки и роста зародыша и темпом накопления жира.

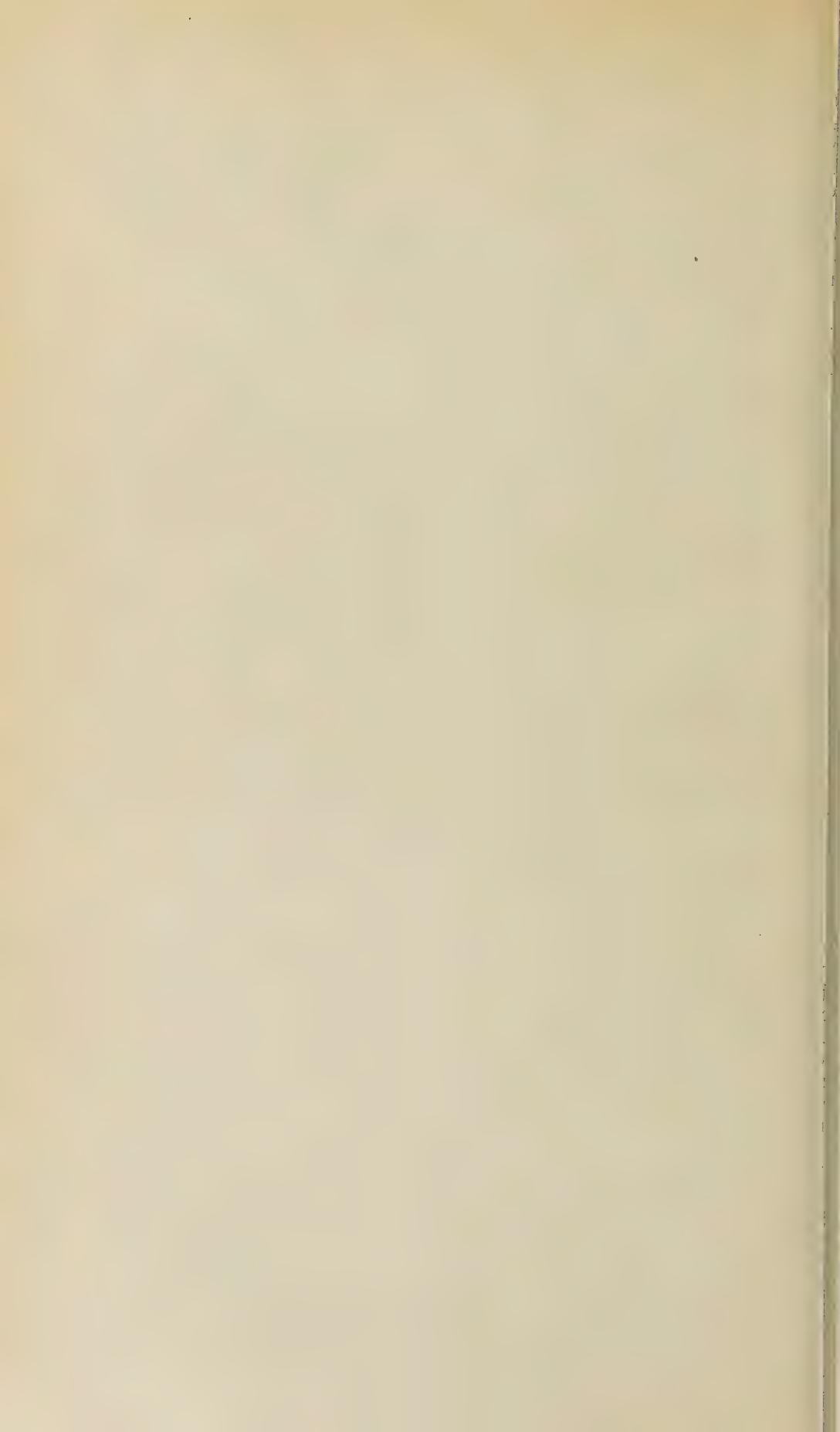
Объектами служили созревающие семена масличных растений: белой сарептской горчицы (*Sinapis alba* и *Brassica Juncea*), льна (*Linum usitatissimum*), рапса (*Brassica napus*), мака (*Papaver somniferum*). Созревающие семена фиксировались ежедневно от начала цветения до созревания. С целью сохранения жира обезвоживание и парафинирование материала проводилось очень быстро — в течение 5 час. (5 мин. в 40° спирте, 1/2 час. в 70°, 1/2 часа в 90° и по 1 часу в 2 абсолютных спиртах; затем по 10 мин. в 3 бензолах, 1/2 часа в термостате 54° в I парафине и 40 мин. во II парафине). Таким способом обработки жир удавалось сохранить в большей степени, чем при обычной проводке.

После фиксации материала жидкостями Рего или Чиаччио (фиксаторы в которых обязательно присутствует двуххромовокислый калий) крахмал и декстрины окрашиваются основным фуксином в ярко-красный цвет. Для контрастности оболочки пластид при этом можно подкрасить лихтгрюном в зеленый цвет. Весьма удобной оказалась окраска по Модилевскому: водный раствор основного фуксина 0,25 г на 100 см³ воды и 1 г лихтгрюна в 70 см³ эвгенола. Окраска срезов производилась следующим образом: обработка основным фуксином 10 мин., быстрое ополаскивание в дистиллированной воде и затем в 96° спирте, дифференцировка в абсолютном спирте 2 мин. После указанных операций срезы переносятся в лихтгрюн на 2 мин., промываются смесью абсолютного спирта и ксилола несколько секунд, затем следуют ксилол I и ксилол II по 15—30 мин.

При условии фиксации материала фиксаторами с двуххромовокислым калием и хромированием 7 суток в бихромате калия оболочки пластид красятся в зеленый цвет, а крахмал в ярко-красный. При аналогичной окраске после фиксации Модилевского, где хромирование отсутствует, крахмал окрашивается очень слабо в бледно-розовый цвет.

Рис. 1. 1—2—крахмал в плаценте мака. Фиксация по Чиаччио. Об. 90; ок. 7×; 1—окраска по Модилевскому (красный крахмал); 2—окраска йодом с подкраской лихтгрюном ядра. 3—8—поведение крахмала во внешнем интегументе белой горчицы (*Sinapis alba*). Фиксация по Чиаччио, окраска по Модилевскому. Крахмал и декстрин—красные; оболочки пластид—зеленые. Об. 90, ок. 5×; 3—14 день после оплодотворения; крахмал в пластидах; 4—16 день; декстринизированный крахмал; 5—18 день; зеленые оболочки опустевших крахмала пластид; 6—20 день; вновь наполнение пластид крахмалом; 7—24 день; декстринизированный крахмал; 8—28 день; пластиды вновь с крахмалом.





Для сравнения был окрашен крахмал в плаценте у мака, фиксированного по Чиаччио (с двуххромовокислым калием), двумя способами: вначале обычным способом, т. е. йодом в йодистом калии, затем основным фуксином с лихтрином, по Модилевскому. В последнем случае крахмальные зерна окрасились вместо обычного фиолетового (рис. 1, 2) в ярко-красный цвет (рис. 1, 1). Подобная окраска крахмала имеет известные преимущества по сравнению с йодной реакцией. Йодная реакция держится недолго, вследствие чего препараты не могут быть постоянными. Согласно указанию Л. И. Джапаридзе, не было известно такого метода окраски крахмала основным фуксином, который позволил бы иметь крахмал в постоянно окрашенном состоянии⁽⁴⁾. Вышеописанная окраска крахмала фуксином долго сохраняется, что дает возможность иметь постоянные препараты. Кроме того, красный цвет крахмала резко контрастирует с зеленой окраской пластиды.

При помощи описанной методики было исследовано поведение крахмала во внешнем и внутреннем интегументах у крестоцветных и в интегументе

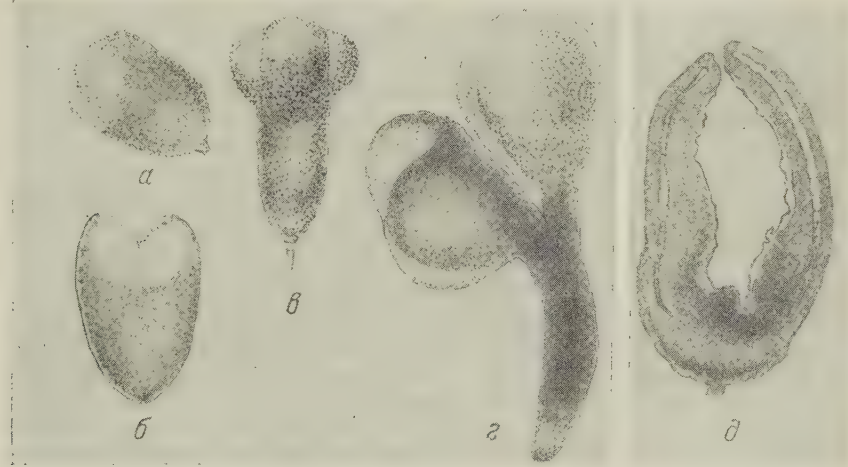


Рис. 2. Горчица белая (*Sinapis alba*). а—г — зародыши в разные дни после оплодотворения: а — 12-й; об. 3, ок. 5×; б — 13-й, об. 3, ок. 5×; в — 14-й; об. 3, ок. 3×; г — 16-й об. 1, ок. 5×. д — внешний и внутренний интегументы семяпочки крестоцветных; об. 3, ок. 3×

семяпочки льна. Было установлено, что мобилизация крахмала и отток продуктов его распада из пластид к зародышу приурочен ко времени дифференцировки последнего. До этого момента мощный слой крупных пластид во внешнем интегументе горчиц (белой и сарептской) в течение 2 недель после оплодотворения наполнен крахмалом (рис. 1, 3). Только примерно через 14 дней после оплодотворения крахмал в пластидах начинает переходить в декстрины и другие более подвижные продукты, в результате чего происходит опораживание пластид. Эта мобилизация крахмала совпадает с моментом дифференцировки зародыша, который в течение двух недель после оплодотворения развивается сравнительно медленно (рис. 2 а, б). Однако начиная с 14 дня после цветения (рис. 2 в) дифференцировка ускоряется, и в последующие 2 дня зародыш приобретает следующий вид — см. рис. 2 г. В течение этого времени крахмал в пластидах интегумента семяпочки декстринизируется и покидает пластиды. К 16 дню, т. е. ко времени окончания процесса дифференцировки зародыша на семядоли и корешок, процесс распада крахмала достигает максимума (рис. 1, 4); на 17—18 день пластиды в интегументе семени опустевают (рис. 1, 5). Однако после короткой паузы пластиды в течение 1—2 дней вновь заполняются крахмалом и приобретают первоначальный вид (рис. 1, 6). После вторичного за-

полнения пластид крахмалом последний удерживается в них только 3—4 дня. Затем, когда зародыш достигает значительного размера и в семени усиливается процесс накопления жира (24 день), вновь происходит декстринизация крахмала (рис. 1, 7) и вновь — опустошение пластид. На 26 день этот процесс заканчивается, и в интегументе можно наблюдать опорожненные пластыды. Дня через два, примерно на 28 день, пластыды в третий раз частично заполняются крахмалом (рис. 1, 8). При нормальных условиях к этому времени клетки интегумента сжимаются, содержимое их исчезает.

После вышеописанного накопления крахмала в пластыдах и его декстринизации углеводов поступает в виде потоков декстрина в эндосперм. В эндосперме этот декстринизированный крахмал ведет себя весьма своеобразно. Здесь можно наблюдать кроме «потоков» этого углевода, окрашивающегося от йода в голубой цвет, также отложения его в виде мелких «глыбок». Глыбки эти по своим очертаниям напоминают снежинки или звездочки, и поэтому трудно себе представить, чтобы они были заключены в пластыды. Но кроме такого необычного «транзитного» крахмала, откладывающегося непосредственно в плазму, около зародыша в потоке декстрина можно видеть округлые зерна крахмала, напоминающего пластыдный. Все эти формы крахмала окружают зародыш и мобилизуясь способствуют его росту и накоплению жира.

Аналогичный процесс был установлен на горчице сарептской, выращенной в открытом грунте. Указанные сроки декстринизации крахмала в пластыдах, их опустевание и начало вторичного заполнения были сдвинуты на более ранний срок (2 дня). Что касается рапса, то мощные скопления крахмала можно наблюдать у него не только во внутреннем, но и во внешнем интегументе. Крахмал во внутреннем интегументе претерпевает только одно превращение, после чего от интегумента остаются одни оболочки. Во внешнем интегументе накопление и мобилизация крахмала в пластыдах происходит дважды, после чего на 15 день зародыш заполняет всю семечку и внешний интегумент опустевает. Та же закономерность в поведении крахмала наблюдается в интегументе семечки льна, но здесь процесс ограничивается одним циклом. Возможно, что это обусловлено присутствием эндосперма, который у льна в отличие от горчицы и рапса, частично сохраняется до конца созревания семени и дает питание зародышу при его развитии и накоплении жира.

Таким образом, вопрос о том, могут ли клетки эпидермиса интегумента служить передатчиками питательных веществ к развивающемуся зародышу⁽⁵⁾, решен в положительном смысле. Можно предполагать, что пластыды интегументов масличных растений играют ту же роль в обмене веществ, что и пластыды оболочки злаковых⁽⁶⁾.

Из приведенных наблюдений вытекает также, что в процессе созревания семян масличных особенности отложения и мобилизация крахмала в пластыдах связаны с формированием зародыша и отложением в нем жира. По-видимому, исходным материалом для синтеза жира могут служить все три типа крахмала — пластыдный, декстринизированный и транзитный.

Выражаю мою благодарность А. А. Прокофьеву, под руководством которого было проведено данное исследование, М. А. Асикритовой за техническую помощь и Л. А. Янковской за выполнение рисунков.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
14 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. П. Жданова, Физиол. раст., 3, в. 2 (1956). ² F. A. Shafizadeh, A. M. Wolf got, J. Am. Chem. Soc., 78, 2498 (1956). ³ И. Н. Свешникова, Физиол. раст., 3, в. 1 (1956). ⁴ Л. И. Джапаридзе, Практикум по микроскопической химии, М., 1953, стр. 17. ⁵ В. Г. Александров, М. И. Савченко, Тр. Бот. инст. АН СССР, сер. 7, в. 2 (1951). ⁶ А. М. Палеев, Роль компонентов клеточных оболочек в обмене веществ растений, Диссертация, М., 1956.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. В. ЦИНГЕР и В. А. ПОДДУБНАЯ-АРНОЛЬДИ

**ГИСТОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЛКОВ
ЗАРОДЫШЕЙ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ОРХИДНЫХ**

(Представлено академиком Н. В. Цициным 1 VIII 1957)

Предметом гистохимического изучения были семена орхидей на последовательных этапах их развития на материнском растении. Материалом для работы послужили семена трех видов орхидных: одного из наиболее примитивных представителей семейства — *Cypripedium insigne* и двух высоко развитых форм: *Calanthe Veitchii* и *Dendrobium nobile*. Так как гистохимические данные, полученные для белков двух последних орхидей, оказались сходными, то ниже мы будем говорить только о *Calanthe*, сравнивая эту орхидею с *Cypripedium*.

Исследование проводилось без приготовления срезов⁽²⁾, так как тонкие прозрачные семенные покровы орхидей не препятствуют проникновению внутрь семени реактивов и не маскируют гистохимических картин, возникающих при этом в зародышевом мешке.

Для изучения белков зародышей орхидей (эндосперм у них, как известно, отсутствует целиком или редуцирован до нескольких ядер) мы воспользовались тремя широко известными цветными реакциями на белки: биуретовой, нингидриновой и Миллона.

Биуретовая реакция отличается сравнительно низкой чувствительностью, но в тканях, где откладываются запасные белки, а также часто и в меристематических тканях она дает характерную фиолетовую окраску. Нингидриновая реакция и реакция Миллона, будучи менее специфичными, имеют то преимущество, что они более чувствительны, чем биуретовая.

Подвергнув действию биуретовой реакции молодой многоклеточный зародыш *Calanthe*, мы обнаружили, что он отвечает на эту реакцию отрицательно. Вместо характерного фиолетового тона он окрашивается в лимонно-желтый цвет (рис. 1). Установить причину этой лимонной окраски мы не пытались. Существенным был для нас факт отсутствия биуретовой реакции в многоклеточном зародыше, клетки которого заведомо должны уже содержать запасные белки. Ни в экспериментальной работе, ни в литературе нам не приходилось еще встречаться с такого рода явлениями.

Следует отметить, что на более ранних этапах своего развития, от зиготы до стадии нескольких клеток, зародыш *Calanthe*, наряду с прочими, окружающими его меристематическими тканями семени, дает характерную, хотя и не особенно ярко выраженную биуретовую реакцию (рис. 2). Начиная же с той фазы развития, которая изображена на рис. 1, и вплоть до фазы полной зрелости включительно, биуретовая реакция в этом зародыше со-

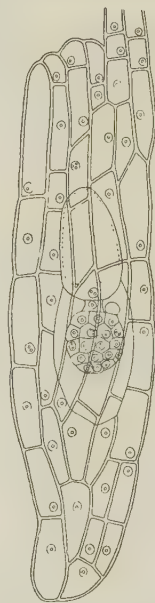


Рис. 1. Молодой многоклеточный зародыш *Calanthe Veitchii*, не дающий биуретовой реакции

вершено отрицательна. При сопоставлении зародышей *Calanthe* и *Cypripedium* оказалось, что зародыш *Cypripedium*, сначала очень бедный белками и отвечающий на биуретовую реакцию в двухклеточной фазе отрицательно, по мере накопления запасных белков начинает давать нормальную биуретовую реакцию (рис. 3). Иными словами, он ведет себя с этой точки зрения так же, как зародыши других растений. Характерная биуретовая реакция наблюдается в нем и на более поздних этапах развития, близких к созреванию (рис. 4). Однако в фазе полной зрелости зародыш *Cypripedium*, только что дававший явственную биуретовую реакцию, перестает отвечать на воздействие реактивами фиолетовой окраской: он остается в условиях реакции бесцветным.



Рис. 2. Зародыш *Calanthe*, состоящий из нескольких клеток и дающий биуретовую реакцию

Невероятным было бы, конечно, предположение, что отрицательная биуретовая реакция вызывается в данном случае отсутствием или низким содержанием в зрелом зародыше *Cypripedium* белков. Исчезновение из зародыша в последний момент созревания белковых веществ накапливаемых им в течение всего периода его формирования на растении, было бы не только биологически нецелесообразным, но и физиологически не осуществимым ввиду обезжизнения тканей семени к концу процесса созревания и значительного ослабления метаболического взаимодействия между семенем и растением. Кроме того, косвенным, но убедительным доказательством присутствия в зрелом зародыше белков могут служить другие, хотя и менее специфичные цветные реакции, на которые зародыш *Cypripedium* дает положительный ответ, — именно нингидриновая реакция и реакция Миллона. Следует подчеркнуть, что обе эти реакции дает и зародыш *Calanthe*.

Единственное вероятное объяснение отрицательного ответа на биуретовую реакцию зрелых зародышей орхидей заключается в том, что белки в процессе развития зародыша на растении подвергаются таким структурным изменениям, которые препятствуют протеканию биуретовой реакции, делая пептидные связи недоступными для применяемых реактивов. Отдельные указания на существование таких белков в литературе имеются. Такого рода наблюдение сделано, в частности, Вильштеттером для инвертина⁽¹⁾. Отрицательный ответ инвертина на биуретовую реакцию тоже объясняется, по-видимому, такими особенностями структуры молекулы этого белка, которые маскируют его пептидные связи, препятствуя протеканию реакции.

Если в этом, действительно, и заключается причина того, что зародыши орхидей не дают биуретовой реакции, то следует признать высокую специфичность белков, откладываемых ими в запас.

Наши гистохимические выводы получили косвенное подтверждение в данных по биохимическому анализу семян *Cypripedium* и *Calanthe*, произведенному аналитической группой лаборатории физиологии развития растений Главного ботанического сада АН СССР. Эти данные приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что значительная часть белка в зародышах орхидей представлена остаточной, нерастворимой фракцией. Особенно любопытно, что эта нерастворимая фракция белка составляет у *Cypripedium* 40% белкового азота, а у *Calanthe* достигает 76% — цифра из ряда вон выходящая.

Нам представляется, что специфичность белков орхидей находится в определенной связи с исключительным морфологическим своеобразием, характеризующим это семейство. Ведь едва ли можно сомневаться в том, что в основе бесконечного многообразия форм живых организмов лежат различия в структуре белков, из которых эти организмы построены. Допустим

поэтому предположение, что морфологическая оригинальность орхидей, ставящая их в системе покрытосеменных на совершенно особое место, объясняется именно особенностями структуры белков, синтезируемых их зародышами. Эти особенности накладывают свой отпечаток на все дальнейшее развитие растения и определяют свойственные ему черты строения и физиологии, резко отличающие орхидей от других покрытосеменных.

В пользу этой гипотезы говорит, в частности, то, что своеобразные белки, не дающие биуретовой реакции, содержатся в зародыше *Calanthe* в большом количестве и возникают в процессе онтогенеза зародыша значительно

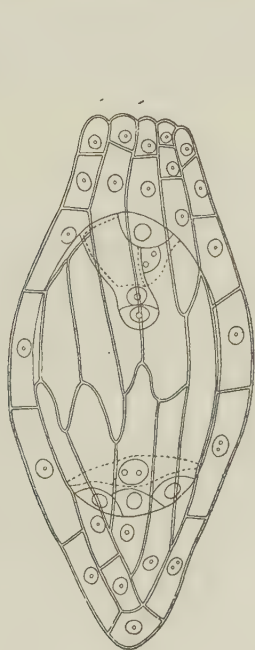


Рис. 3. Двуклеточный зародыш *Cypripedium*, не содержащий запасных белков и не дающий биуретовой реакции

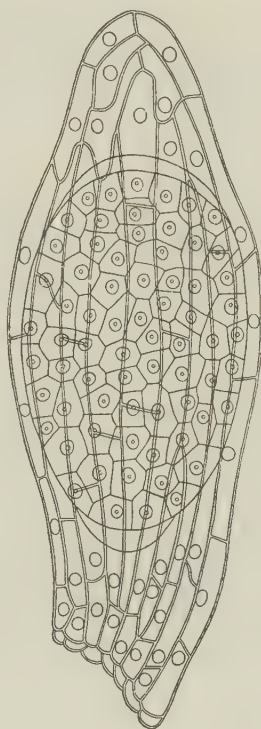


Рис. 4. Многоклеточный зародыш *Cypripedium*, дающий биуретовую реакцию

раньше, чем у *Cypripedium*. Иными словами, насколько можно судить по изучавшимся нами представителям орхидных, специализация структуры белков и морфологическая специализация нарастают в семействе Orchidaceae параллельно друг другу и идут в одном и том же направлении.

Не одни только белки орхидей отличаются своеобразием, которое скажется все более ярко по мере перехода от примитивных форм орхидных к более высоко развитым формам. Это нарастающее своеобразие отражается и на других сторонах обмена веществ в этом семействе.

Заслуживает упоминания характер полисахаридов, откладываемых зародышами орхидей в запас. Если зрелые зародыши *Cypripedium*, как и зародыши большинства других растений, наряду с каплями жира, откладывают безазотистые запасные вещества в форме обычных крахмальных зерен, окрашивающихся йодом в сине-фиолетовый цвет, то зародыши *Calanthe* и *Dendrobium* заполнены чрезвычайно крупными зернами какого-то другого полисахарида, дающего под действием йода красно-коричневую окраску.

Ряд физиологических процессов, которые характерны для генеративных органов других покрытосеменных, у орхидей, по мере восхождения их по эволюционной лестнице, подвергаются затуханию. Чем выше положение орхидеи в системе, тем сильнее выражены у нее подавленности

Таблица 1

Содержание общего, белкового и небелкового азота и азота различных фракций белков в зрелых семенах орхидей* (в процентах на абсолютно сухой вес)

Вид орхидеи	№ общий	№ белковый (по Барнштейну)	№ небелковый	№ фракции водорастворимого белка	№ фракции глобулинов (10% NaCl)	№ фракции щелочерастворимого белка (0,2% NaOH)	№ фракции нерастворимого (остаточного) белка
<i>Cypripedium insigne</i>	3,07	1,80	1,27	0,18	0,50	0,41	0,71
<i>Calanthe Veitchii</i>	3,03	2,81	0,22	0,25	0,18	0,24	2,14

* Разделение белков потребовало довольно продолжительного времени из-за трудной фильтрации вытяжек.

окислительных процессов и обедненность рядом пластических и физиологически активных веществ. Пероксидаза, оксидазы, аминокислоты, гетероауксин — все эти вещества представлены у *Cypripedium* в большем количестве, чем у *Calanthe* и *Dendrobium* (3).

Замечательно, однако, что, наряду с отсутствием гетероауксина и пониженной активностью окислительных ферментов, у зародышей *Calanthe* и *Dendrobium* обнаруживается способность прорасти значительно быстрее зародышей *Cypripedium*, а этот факт указывает на то, что отдельные черты физиологической редукции компенсируются у орхидей какими-то еще не ясными для нас факторами и что физиолого-биохимические отклонения их генеративных органов от признаков, более обычных для большинства покрытосеменных, приобретают у них, в конечном счете, прогрессивный характер, хотя и сопровождаются морфологическим недоразвитием семян.

Поступило
31 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. В. Благовещенский, Биохимия обмена азотсодержащих веществ у растений, Изд. АН СССР, 1958 (в печати).
- 2 В. А. Поддубная-Арнольди, Бюлл. Главн. бот. сада АН СССР, в. 18 (1954).
- 3 Н. В. Цингер, В. А. Поддубная-Арнольди, Применение гистохимической методики к изучению эмбриональных процессов у орхидей. Тр. Главн. бот. сада, 6 (1958).

Н. М. ПЕТРУНЬ

**ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА,
УГЛЕКИСЛОТЫ И АЗОТА НА ДЫХАНИЕ ЧЕЛОВЕКА ЧЕРЕЗ КОЖУ**

(Представлено академиком Л. А. Орбели 18 IX 1957)

Влияние повышенной концентрации кислорода, углекислоты и азота на дыхательную функцию кожи изучено крайне недостаточно. Имеются лишь некоторые данные о влиянии повышенных концентраций кислорода (^{18, 19}), азота и гелия (^{10, 11}) на дыхание через кожу отдельных участков тела.

Для более полного и всестороннего изучения этого вопроса мы провели ряд наблюдений на практически здоровых людях (5 человек). Влияние повышенной концентрации кислорода, углекислоты и азота на газообмен через кожу определялось на трех участках тела: на груди, на животе и на бедре (спереди). Наблюдения проводились по разработанной нами методике, заключающейся в том, что к указанным участкам кожи герметически прикреплялись специальные приемники, представлявшие собой конусообразные стеклянные сосуды без дна. В верхней части каждого приемника находился термобарометр (резиновый шарик), служащий для уравнивания давления внутри приемника с давлением наружного воздуха. Анализ воздуха в приемниках до и после наблюдения проводился в несколько измененной нами модели газоанализатора Орса, которая дает точность определения газового состава воздуха в 15 раз выше, чем в аппарат Холдена (⁷).

Нами проведено 4 серии наблюдений по 18—20 исследований в каждой. Объекты наблюдения находились в состоянии покоя при температуре окружающего воздуха 18—20°. В I серии изучалось дыхание через отдельные участки кожи у человека, находящегося в обычных условиях газовой среды. Эти наблюдения проведены нами в качестве контроля. В последующих сериях изучалось влияние повышенной концентрации кислорода (II серия), углекислоты (III серия) и азота (IV серия) на дыхание через те же участки кожи.

Результаты наблюдений представлены в табл. 1, из которой видно, что на всех обследованных участках тела при обычных атмосферных условиях наблюдается поглощение кожей кислорода и выделение через нее углекислоты. Интенсивность дыхания через отдельные участки неодинакова: самый высокий газообмен через кожу обнаружен в области живота, несколько меньший в области груди и самый низкий в области бедра. Отношение выделившейся углекислоты к поглощенному кислороду колеблется от 0,99 до 1,01, приближаясь в большинстве случаев к 1,0. Следовательно в обычных атмосферных условиях выделение углекислоты через кожу и поглощение ею кислорода происходит с одинаковой интенсивностью.

Во II серии наблюдений приемники заполнялись газовой смесью с повышенным, по сравнению с окружающим воздухом, содержанием кислорода. Концентрация его в приемниках в начале наблюдения колебалась от 90 до 92%.

Из табл. 1 видно, что под влиянием высокой концентрации кислорода отношение выделившейся CO₂ к поглощенному O₂ начинает резко отли-

Таблица 1

Влияние повышенной концентрации кислорода, углекислоты и азота на дыхание через отдельные участки кожи ($\text{см}^3/\text{час} \cdot \text{м}^2$, средние данные)

Серия исследований	Грудь			Живот			Бедро		
	O_2	CO_2	N_2	O_2	CO_2	N_2	O_2	CO_2	N_2
I (20,76% O_2 , 0,04% CO_2 , 79,20% N_2)	Погл. 109,5	Выдел. 108,4		Погл. 128,7	Выдел. 129,9		Погл. 76,6	Выдел. 76,5	
II (90,51% O_2 , 0,05% CO_2 , 9,4 % N_2)	Погл. 4723,7	Выдел. 149,0		Погл. 4925,0	Выдел. 174,7		Погл. 3010,9	Выдел. 131,1	
III (4,65% O_2 , 82,39% CO_2 , 12,96% N_2)	Выдел. 1139,4	Погл. 3933,1		Выдел. 1182,0	Погл. 5023,7		Выдел. 891,2	Погл. 3794,2	
IV (5,21% O_2 , 0,01% CO_2 , 94,76% N_2)	Выдел. 638,3	Выдел. 104,5	Погл. 764,5	Выдел. 676,9	Выдел. 105,3	Погл. 839,0	Выдел. 640,6	Выдел. 81,9	Погл. 736,3

чатся от единицы. Так например, количество поглощенного O_2 через 1 м^2 поверхности на груди составляет в среднем $4723,7 \text{ см}^3/\text{час}$, а количество выделившейся на том же участке CO_2 — всего $149,0 \text{ см}^3/\text{час}$. Таким образом, при соприкосновении кожи груди с воздухом с высокой концентрацией O_2 интенсивность поглощения O_2 через кожу возросла в 43,7 раза, а выделение CO_2 возросло всего в 1,38 раза по сравнению с газообменом через кожу этого же участка в обычных условиях. Примерно такая же картина наблюдается и с газообменом через остальные участки кожи.

Аналогичная картина наблюдается с дыханием через кожу также при пребывании всей поверхности тела в воздухе, содержащем повышенную концентрацию O_2 . Как показали наши предыдущие наблюдения ⁽⁸⁾, при пребывании всей поверхности кожи человека в газовой среде, содержащей 58—60% O_2 , на протяжении 1 часа при 18—20° в состоянии покоя через кожу поглотилось в среднем $5532 \text{ см}^3 \text{ O}_2$, а выделилось всего $97 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$. По сравнению с легочным газообменом оказалось, что эти величины составляют 29,86% для поглощенного O_2 и всего 0,5% для выделившейся CO_2 по отношению к последнему. Эти данные свидетельствуют о том, что путем создания повышенной концентрации O_2 в окружающем кожу воздухе можно значительно увеличить поступление его через кожу и тем самым повысить работоспособность организма. К такому же выводу пришли Джемил ⁽¹³⁾, М. В. Лейник и Ц. Д. Станиславская ^(4,5) на основании своих экспериментов.

Метод усиленной доставки организму кислорода может оказаться более эффективным, чем подкожное введение его в тех случаях, когда это представляется необходимым ^(2,12).

Предположение об определенном влиянии высокой концентрации CO_2 на дыхательную функцию кожи возникло в связи с данными ряда авторов ^(1,3,14-17), указывающих на то, что накопление довольно значительного количества CO_2 в находящемся под одеждой воздухе при пребывании человека в различных температурных условиях вызывает ряд расстройств в организме.

Результаты проведенных нами наблюдений свидетельствуют о том, что если в окружающем кожу воздухе находится повышенная концентрация CO_2 (80—85%), то CO_2 перестает выделяться через кожу и начинает, наоборот, поглощаться ею. Кислород же при этом выделяется наружу. Такой «искаженный» газообмен наблюдался у всех исследованных лиц, и он происходил с неодинаковой интенсивностью на различных участках кожи. Так через кожу груди с 1 м^2 поверхности поглотилось в среднем $3933,1 \text{ см}^3/\text{час} \text{ CO}_2$ и выделилось $1139,1 \text{ см}^3/\text{час} \text{ O}_2$. Через кожу живота

в тех же условиях поглотилось 5023,7 см³/час СО₂ и выделилось 1182 см³/час О₂, а через кожу бедра поглотилось 3794,2 см³/час СО₂ и выделилось 891,2 см³/час О₂.

Результаты IV серии исследования показали, что при соприкосновении кожи с воздухом, содержащим повышенную концентрацию азота (92—95%), происходит выделение через кожу как СО₂, так и О₂ и поглощение ею азота. В условиях, когда в окружающем кожу воздухе содержалось 0,02% СО₂, 5,199% О₂ и 94,51% N₂, на груди через 1 м² поверхности кожи выделялось в среднем 104,5 см³/час СО₂ и 638,3 см³/час О₂, а поглощалось 764,5 см³/час N₂. Такая же закономерность наблюдалась и для газообмена через кожу живота и бедра.

Самое интенсивное выделение углекислоты и кислорода, а также поглощение азота происходит через кожу живота, несколько меньшее через кожу груди и еще меньшее через кожу бедра. При этом во всех случаях количество выделившегося через кожу О₂ в 6—7 раз больше количества выделившейся СО₂. Такую разницу можно объяснить значительной разницей парциального давления этих газов в крови и наружном воздухе.

На возможность поступления через кожу азота указывают Бенке и Вильмон^(10, 11), а также Л. А. Орбели, М. П. Бресткин, Б. Д. Кравчинский, К. А. Павловский и С. П. Шистовский⁽⁶⁾. Эти же авторы отмечали, что азот оказывает токсическое действие на организм в том случае, когда последний находится в условиях повышенного давления.

Приведенные нами данные по вопросу о влиянии повышенных концентраций кислорода, углекислоты и азота на дыхание через отдельные участки и через всю поверхность кожи свидетельствуют о том, что процесс газообмена через кожу является диффузионным и происходит в результате разницы парциальных давлений этих газов в крови и наружном воздухе. Механизм этого процесса ничем не отличается от механизма легочного газообмена, в основе которого лежит диффузионный процесс. При всех изученных нами изменениях газового состава внешней среды топографические особенности дыхания через кожу сохраняются. Все это указывает на то, что если человек попадает в необычные для него условия (загазованность помещения различными газообразными веществами и др.), то необходимо защищать не только легкие, но и те участки кожи, через которые происходит интенсивный газообмен.

Поступило
17 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Вадковская, Тр. АМН СССР, 30, 35 (1953). ² А. Г. Жиронкин, Е. Г. Зыкина, Сборн. научн. тр. Ленингр. научно-исслед. инст. протезирования, в. 5, 6 (1948). ³ П. И. Ильинский, Материалы к вопросу об изучении условий и последствий загрязнения белья и платья для здоровья, Диссертация, СПб, 1882. ⁴ М. В. Лейник, Врач. дело, № 3, 241 (1954). ⁵ М. В. Лейник, Ц. Д. Станиславская, Врач. дело, № 4, 393 (1957). ⁶ Л. А. Орбели, М. П. Бресткин и др., Военно-мед. сборн., № 1, 109 (1944). ⁷ Н. М. Петрунь, ДАН, 111, № 1, 228 (1956). ⁸ Н. М. Петрунь, Врач. дело, № 7, 735 (1957). ⁹ Е. Е. Шестовская, Военно-мед. акад. им. С. М. Кирова, 52, 239 (1952). ¹⁰ A. R. Behnke, T. L. Willmon, Am. J. Physiol., 131, № 3, 619 (1941). ¹¹ A. R. Behnke, T. L. Willmon, Am. J. Physiol., 131, № 3, 627 (1941). ¹² C. N. D. Cruickshank, M. D. Trotter, Biochem. J., 62, № 1, 57 (1956). ¹³ C. L. Gemmill, J. Aviat. Med., 18, 483 (1947). ¹⁴ M. Rubner, Arch. Hygiene, 29, 242 (1897). ¹⁵ M. Rubner, Arch. Hygiene, 32, 144 (1898). ¹⁶ N. P. Schierbeck, Arch. Anat. u. Physiol., H.1—2, 116 (1893). ¹⁷ N. P. Schierbeck, Arch. Hygiene, 16, 203 (1893). ¹⁸ L. A. Shaw, A. C. Messer, Am. J. Physiol., 98, № 1, 93 (1931). ¹⁹ G. Zuelzer, Zs. f. Klin. Med., 53, 403 (1904).

В. В. ПОНОМАРЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫСШЕЙ НЕРВНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ У КУР РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД

(Представлено академиком К. М. Быковым 20 VII 1957)

Рядом работ было показано существование связи между типологическими свойствами высшей нервной деятельности и проявлением вегетативных функций организма: химизмом крови ⁽¹⁾, характером секреции желудочного сока ⁽²⁾, особенностями дыхательного цикла ⁽³⁾, протеканием обменных реакций ⁽⁴⁻⁶⁾ и др.

Течение и характер безусловных реакций связаны с определенными особенностями условнорефлекторной деятельности. Однако природа и характер этой связи, в частности роль, которую в этом играют безусловные рефлексы, остаются еще мало исследованными. В этой связи большой интерес представляет сравнительное изучение условнорефлекторной деятельности различных пород животных одного вида ⁽⁷⁾.

В результате длительной селекции были созданы многочисленные породы кур различной специализации: бойцовые, яйценоские, мясные, мясо-яичные (общепопулярные). Эти различные породы кур четко различаются по ряду безусловных рефлексов: половому (яйцекладки), степени развития инстинкта насиживания, двигательной активности, обмену веществ и общей конституции. Зоотехники часто эмпирически связывают тип продуктивности кур с типом их поведения. Так, в руководствах по птицеводству говорится, что куры яйценоского типа имеют живой подвижный темперамент, мясного типа — флегматический, у общепопулярных кур в зависимости от породы поведение может быть промежуточного типа с уклоном в ту или другую сторону.

В данной работе использовались куры трех пород: русская белая (яйценоская порода), плимутрок (общепопулярная), австралорп (общепопулярная порода с уклоном по типу конституции в сторону мясного типа). Куры были получены из Кучинского племенного птицевосхоза. В каждой породной группе было по 6 птиц первого года яйценоскости.

Таблица 1
Показатели, характеризующие безусловные рефлексы у кур

	Средние величины для породной группы			Достоверность различий между группами, %		
	русская белая (1)	плимутрок (2)	австралорп (3)	1—2	1—3	2—3
Вес молодок, кг	1,7—1,9	2,6—2,8	2,5—2,7	99,9	99,9	—
Яйценоскость за 8 мес.	130±8,1	123±4,8	100±5,5	—	97,0	99,0
Поедаемость корма, г на 1 кг живого веса	126±3,5	97±3,9	98±3,9	99,9	95,9	—
Продолжительность двигательной активности за сутки, мин.	561±45,3	437±39,8	не опред.	98,6		
Продолжительность состояния животного гипноза, сек.	146±16,0	182±36,7	417±88,0	—	99,3	—

В табл. 1 приводятся некоторые показатели, характеризующие безусловнорефлекторную деятельность подопытных животных. Данные статистически обработаны по методу малых выборок, достоверность полученных различий между породными группами определена по таблицам Фишера — Стьюдента. Различия со значением вероятности меньше чем 95,0% считались недостоверными и в таблице обозначены знаком минус.

Возраст и условия содержания животных были одинаковыми.

Опыты по изучению свойств высшей нервной деятельности проводились по методике двигательных пищевых условных рефлексов (8). Положительный раздражитель (красный свет) чередовался с отрицательным (зеленый свет) с двухминутным интервалом четыре раза за опыт. Свойства нервных процессов оценивались по результатам отдельных проб и показателей, разработанных нами в применении к курам (9). Все испытания отдельных свойств нервных процессов проводились после осуществления переделки сигнального значения раздражителей на фоне нормальной условнорефлекторной деятельности.

Сила возбудительного процесса определялась по средним величинам суммы условных рефлексов в контрольных испытаниях и при специальных пробах. На силу возбудительного процесса применялись следующие испытания:

а) Повышение пищевой возбудимости путем частичного голодания. В течение 4 дней животные получали пищу лишь в опыте, в виде безусловного подкрепления, что составляло примерно 15—20% их обычного суточного рациона. Эта проба является одновременно испытанием силы тормозного процесса, поскольку торможению приходится уравнивать возросший возбудительный процесс.

б) Понижение пищевой возбудимости кормлением животного досыта перед опытом (проводилось 3 дня подряд).

в) Применение сильного постороннего раздражителя одновременно с действием положительного. В качестве постороннего раздражителя служил тон частотой 500 гц и силой 60 дб, который включался за 3 сек. до начала действия положительного раздражителя и оставался включенным до прекращения его действия.

Показателем силы возбудительного процесса служила также и стабильность величин условных рефлексов. Она оценивалась по коэффициенту вариации — степени колебания величин положительных условных рефлексов около их среднего значения при нормальных (фоновых) опытах.

Данные по характеристике высшей нервной деятельности подопытных кур приведены в табл. 2. Статистически обработанные результаты опытов показывают, что куры породы австралорп, по сравнению с двумя другими испытывавшимися породами, по всем тестам характеризуются более слабым возбудительным процессом.

Сила тормозного процесса, определяемая по величине рефлексов в ответ на дифференцировочный раздражитель в норме и при повышении пищевой возбудимости голоданием, оказалась наиболее высокой у русских белых кур и наиболее низкой у плимутроков (табл. 2). Вследствие слабости процесса торможения у кур породы плимутрок нервные процессы у них оказываются более неуравновешенными, чему двух других пород. О преобладании возбудительного процесса над тормозным у кур этой породы свидетельствует и большее количество межсигнальных реакций в норме и при голодании, а также соотношение величин тормозных и положительных условных рефлексов (табл. 2).

Подвижность нервных процессов, определяемая по характеру и скорости переделки сигнального значения ассоциированной пары раздражителей, оказалась самой низкой в группе австралорп. У двух кур этой породы переделка сигнального значения раздражителей не произошла совсем, а у остальных четырех переделка отрицательного раздражителя в положительный происходила медленнее, чем у кур остальных двух поро-

дных групп (табл. 2). Статистическая обработка различий не была произведена, поскольку у двух животных переделка не осуществилась.

На основании приведенных данных можно сделать вывод о существовании определенных различий в свойствах нервных процессов между исследованными нами породами кур. Сравнение данных, приведенных

Таблица 2

Показатели условнорефлекторной деятельности у кур

Тесты	Средние величины для породной группы			Достоверность различий между группами, %		
	русская белая (1)	плимутрок (2)	австралорп (3)	1—2	1—3	2—3

Сумма положительных условных рефлексов за опыт

В течение 20 опытов в норме	98,6±1,3	96,6±2,8	89,9±3,6	—	97,2	96,6
При голодании	100,8±1,7	106,6±1,2	81,1±7,8	—	99,7	99,4
При насыщении кур	73,6±7,9	77,0±9,0	33,6±10,4	—	99,4	99,4
При действии посторон. раздражит.	104,0±2,0	95,0±8,4	86,0±4,1	—	99,9	—
Коэффициент вариации величин рефлексов в норме	6,9	9,0	13,6	—	—	—

Сумма рефлексов на дифференцировочный раздражитель за опыт

В течение 20 опытов в норме	15,6±3,5	23,0±5,3	11,1±2,6	—	—	96,6
При голодании	42,0±6,5	59,1±6,4	37,0±8,2	95,5	—	96,6

Число межсигнальных реакций за опыт

В течение 20 опытов в норме	16,8±4,0	26,8±3,1	14,9±3,9	96,2	—	97,4
При голодании	32,1±5,3	54,1±5,8	25,1±5,8	99,1	—	99,7

Отношение величины отрицательного условного рефлекса к величине положительного в процентах

При голодании	41,3±7,7	55,1±2,3	52,2±16,6	95,0	—	—
---------------	----------	----------	-----------	------	---	---

Число опытов до полной переделки сигнального значения раздражителей

Отрицательного в положительный	10,1±3,0	10,6±2,0	14,8±2,7*	—	сравнение провести нельзя	
Положительного в отрицательный	20,0±1,3	21,3±2,0	18,0±4,2	—		

Число движений около кормушки за опыт

В течение 20 опытов в норме	38,5±3,2*	28,0±2,9	19,4±3,5	98,0	99,9	98,3
При голодании	90,5±8,4	66,4±10,0	35,8±4,5	—	99,0	99,1

* Данные по переделке у 4 кур этой группы, у которых переделка совершилась.

в табл. 1 и 2, дает возможность сопоставить некоторые характеристики безусловной и условнорефлекторной деятельности подопытных кур. Наиболее прямую связь с особенностями высшей нервной деятельности имеет продолжительность состояния животного гипноза у кур. Хотя природа этого явления до настоящего времени еще полностью не выяснена, известно,

что оно отражает функциональное состояние высших отделов головного мозга (¹⁰). Оказалось, что продолжительность гипнотического состояния связана с силой возбудительного процесса: наиболее слабые по силе возбудительного процесса куры породы австралорп обнаружили самую большую продолжительность гипноза. Такого же характера различие выявилось внутри каждой породной группы. У кур с относительно более слабым процессом возбуждения продолжительность состояния животного гипноза больше. Различия в двигательной активности у кур разных пород выявились при определении продолжительности суточной двигательной активности актографом (производилось у кур породы русская белая и плимутрок, см. табл. 1) и при регистрации числа движений во время опыта на подвижном участке пола около кормушки в экспериментальной камере (табл. 2). Эти различия не обнаруживают прямой связи с особенностями условнорефлекторной деятельности при сравнении разных породных групп кур, хотя внутри породных групп такая связь обнаруживается: у животных с более слабым возбудительным процессом оказалась относительно меньшая продолжительность суточной двигательной активности.

Связь межпородных различий по яйценоскости и поедаемости корма с особенностями условнорефлекторной деятельности оказывается более сложной. Видимо, особенности высшей нервной деятельности у кур различных пород связаны с определенным сочетанием ряда особенностей безусловных рефлексов, которые в совокупности определяют тип конституции и породные признаки животных.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
12 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ф. Васильев, Тр. Физиол. лаб. им. акад. И. П. Павлова, **14**, 83 (1948).
- ² С. Р. Перепелкин, Сборн. Соврем. вопросы общ. патологии и медицины, М., 1950, стр. 186. ³ Н. Я. Волкинд, Тр. Физиол. лаб. им. акад. И. П. Павлова, **16**, 341 (1949).
- ⁴ Л. Г. Лейбсон, Журн. высш. нервн. деят. им. И. П. Павлова, **4**, 4, 526 (1954).
- ⁵ Р. Е. Кавецкий, Н. Ф. Солодюк, М. С. Красновская, Тез. докл. 8 Всесоюзн. съезда физиол., фармакол., биохим., М., 1955, стр. 259. ⁶ Р. П. Ольнянская, Л. А. Исаакян, Журн. высш. нервн. деят. им. И. П. Павлова, **6**, 3, 408 (1956). ⁷ М. Е. Лобашев, Изв. АН СССР, сер. биол., **2**, 29 (1956). ⁸ А. В. Бару, Тр. Инст. физиол. им. И. П. Павлова, АН СССР, **2**, 449 (1953). ⁹ В. В. Пономаренко, Тез. и рефер. докл. на совещ. по вопр. эволюц. физиол. нервн. системы, Л., 1956, стр. 131. ¹⁰ П. В. Симонов, Журн. высш. нервн. деят. им. И. П. Павлова, **4**, 4, 551 (1954).

А. М. УГОЛЕВ

О ЗНАЧЕНИИ ТРИПСИНА И ХИМОТРИПСИНА В НОРМАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПОДЖЕЛУДОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

(Представлено академиком К. М. Быковым 6 VIII 1957)

Вернон постулировал существование двух панкреатических протеиназ, одна из которых обладает не только протеолитической, но и химазной активностью.

Нортроп и Куниц подтвердили это предположение, получив в кристаллическом виде обе протеиназы. За одной из них эти авторы сохранили название трипсина, другую (обладающую химазной активностью) назвали химотрипсином. Первую они рассматривали как главную протеиназу поджелудочного сока, а вторую — как дополнительную (2,3). Вероятно, поэтому протеолитическую активность поджелудочного сока до настоящего времени описывают как триптическую (4,5). Эта точка зрения оправдана и тем, что в многочисленных исследованиях показан строгий параллелизм в секреции панкреатических ферментов (5). Однако имеются и обратные данные (6). Вместе с тем накоплено значительное количество фактов, говорящих о первостепенном значении химотрипсина в процессе расщепления белков. В частности, трипсин и химотрипсин гидролизуют белковую молекулу, в основном, — по разным и лишь отчасти по идентичным пептидным связям (7-11). Система трипсин + химотрипсин гидролизует белок более энергично, чем один из ферментов. Все это делает необходимым изучение соотношения трипсина и химотрипсина в секрете поджелудочной железы при ее нормальной работе.

Методика. Определялась общая протеолитическая активность поджелудочного сока и кристаллических препаратов трипсина и химотрипсина методом Энсон — Мирски, измененным нами (12) по комплексу мышечных белков, клейковине и казеину и сычужная активность по методу Кунитца (препарат «Клим» — был заменен свежим молоком, разбавленным ацетатным буфером в отношении 1 : 1).

Сопоставление общей протеолитической активности, зависящей как от трипсина, так и от химотрипсина, с сычужной активностью, связанной почти исключительно с химотрипсином, позволяет судить о соотношении этих протеиназ.

Результаты. Если исходить из представления о строгом параллелизме в секреции трипсина и химотрипсина, то можно ожидать, что повышение или понижение общей протеолитической активности будет всегда сопровождаться аналогичными изменениями сычужной активности. Однако это наблюдается далеко не всегда. В большинстве случаев можно было отметить, что характер изменений сычужной активности не соответствует степени, а иногда и направлению изменений протеолитической активности. Так, при незначительных изменениях протеолитической активности имеют место заметные сдвиги сычужной, — и наоборот. Отмечено также, что при уменьшении протеолитической активности наблюдается повышение сычужной, а значительное увеличение первой иногда сопровождается снижением второй.

Следовательно, секреция трипсина и химотрипсина в известных пределах независима одна от другой, точнее не связана обязательным параллелизмом концентрации обеих протеиназ. Еще не вполне ясны те условия, при которых в секрете возрастает доля трипсина или химотрипсина. Однако некоторые закономерности выявляются достаточно отчетливо. У собак с хроническими фистулами панкреатического протока сок, получаемый после еды хлеба, содержит относительно большую долю химотрипсина и меньшую трипсина, чем сок, получаемый после кормления мясом.

Как можно видеть из приводимых ниже данных, общая протеолитическая активность (которая определяется суммарным действием трипсина и химотрипсина) в «хлебном» соке несколько ниже, чем в «мясном»; химотрипсинная же, зависящая от химотрипсина, напротив, значительно выше (два последовательных опыта):

	Общая протеолитическая активность (прирост сво- бодного тирозина в еди- ницах шкалы колориметра)	Сычужная активность
Мясо	92	9
Хлеб	48	23

Ранее нами было показано (¹³), что поджелудочный сок, полученный после кормления хлебом (и содержащий больше химотрипсина, чем «мясной» сок), более активен по растительным белкам, чем по белкам животного происхождения. Поджелудочный сок на мясо (более богатый трипсином) энергичнее расщепляет животные белки по сравнению с растительными.

Это позволяет думать, что закономерные изменения в соотношении трипсина и химотрипсина в поджелудочном соке могут быть связаны с приспособлением пищеварительной системы к качеству пищи. Вместе с тем, эти данные плохо согласуются с представлением о строгом параллелизме в секреции панкреатических ферментов и скорее подтверждают идею И. П. Павлова об адаптивной диссоциации панкреатических ферментов (¹⁴).

Изменение относительно содержания трипсина и химотрипсина в поджелудочном соке позволяет объяснить установленный Линтваревым и неоднократно подтвержденный в дальнейших исследованиях факт. Панкреатический сок собаки, полученный после еды мяса, активизируется значительно легче, чем сок на хлеб. Так как механизмы активации трипсиногена и химотрипсиногена различны (первый активируется энтерокиназой и аутокаталитически, а второй лишь образующимся на начальном этапе трипсином), то понятно, что содержащий относительно много трипсиногена и мало химотрипсиногена «мясной» сок, будет активироваться быстрее, чем «хлебный» сок, в котором имеется сравнительно больше химотрипсиногена и меньше трипсиногена.

Следует, однако, заметить, что адаптивное значение могут иметь лишь определенные колебания в соотношении трипсина и химотрипсина. В опытах с кристаллическими препаратами этих ферментов мы наблюдали, что комбинация трипсин + химотрипсин (1 мг препарата на 1 мл фосфатного буфера) более энергично расщепляет белки как растительного, так и животного происхождения, чем один из ферментов. На рис. 1 представлены

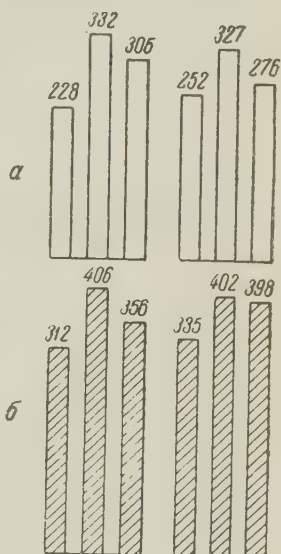


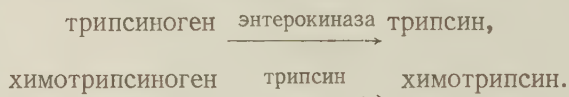
Рис. 1. Ферментативный гидролиз клейковины (а) и мышечных белков (б) трипсином и химотрипсином. Левый столбик каждой группы показывает прирост свободного тирозина в условных единицах при действии химотрипсина с последующим добавлением трипсина (через 30 мин.); средний столбик — при обратной последовательности, правый — при одновременном действии трипсина и химотрипсина в течение всего срока инкубации

результаты опытов с одновременным и последовательным действием трипсина и химотрипсина на белковый комплекс мышц и клейковины. Инкубация во всех случаях происходила в течение 1 часа при 38°. В I варианте опыта к субстрату с самого начала прибавлялся раствор, содержащий оба фермента; во II варианте сначала прибавлялся химотрипсин, через 30 мин. трипсин; в III варианте сначала прибавлялся трипсин, а через 30 мин. химотрипсин. Теоретически можно было ожидать, что наибольший гидролитический эффект будет иметь место при параллельном действии трипсина и химотрипсина в течение всего часа. В действительности же наибольший гидролиз происходил при добавлении химотрипсина после предварительного действия трипсина. Наименьший гидролиз наблюдался при добавлении трипсина после предварительной инкубации субстрата с химотрипсином.

Механизм этих различий остается неясным. Можно предполагать, что разрыв «трипсинотропных» связей делает более доступными те связи, на которые действует химотрипсин. Напротив, разрыв «химотрипсинотропных» связей скорее снижает гидролиз под влиянием трипсина.

Независимо от трактовки несомненно, что наибольший протеолитический эффект наблюдается при последовательном действии сначала трипсина, а затем химотрипсина. По-видимому, следует считать трипсин панкреатической протеиназой первой очереди, а химотрипсин — второй.

Особенно интересно, что последовательность в действии трипсина и химотрипсина зафиксирована в живом организме самим процессом активации:



Институт нормальной и
патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
6 VIII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Вернон, J. Physiol., 47, 325 (1913). ² J. H. Northrop, M. Kunitz, J. Gen. Physiol., 16, 267, 295 (1932). ³ M. Kunitz, J. H. Northrop, J. Gen. Physiol., 18, 433 (1935). ⁴ И. П. Разенков, Новые данные по физиологии и патологии пищеварения, 1948. ⁵ В. Р. Вабкин, Secretory Mechanism of the Digestive Glands, 1950. ⁶ К. М. Быков, Кора головного мозга и внутренние органы, 1947. ⁷ M. Bergmann, J. S. Fruton, J. Biol. Chem., 118, 405 (1937). ⁸ M. Bergmann, J. S. Fruton, H. Pollock, J. Biol. Chem., 127, 643 (1939). ⁹ Д. Нортроп, М. Кунитц, Г. Харриотт, Кристаллические ферменты, 1950. ¹⁰ G. W. Schwert, Ann. Rev. Biochem., 24, 83 (1955). ¹¹ М. П. Черников, Биохимия, 22, в. 1—2, 5 (1957). ¹² А. М. Уголев, ДАН, 113, 1, 230 (1957). ¹³ А. М. Уголев, Научное совещание по проблемам физиологии и патологии пищеварения, 1957. ¹⁴ И. П. Павлов, Лекции о работе главных пищеварительных желез, 1897; Соч., 2 (2), Изд. АН СССР, 1951.

Н. А. ИОФФ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОЛОВОЙ ЦИКЛ У ГОЛЬЯНА

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 1 IX 1956)

Стимуляция созревания гонад у рыб под влиянием температуры представляет собой частный случай общей реакции организма и его тканей на временное воздействие любого раздражителя. Результат этой реакции зависит от продолжительности воздействия раздражителя, его интенсивности и от исходного состояния организма (например, стадии его развития).

Сущность описываемой реакции вскрывается работами А. В. Благовещенского и В. П. Филатова, впервые сформулировавшего гипотезу биогенных стимуляторов, возникающих в тканях организма под влиянием угнетающих факторов среды, как реакция сопротивления, основанная на повышении интенсивности обмена веществ в тканях организма при упомянутых условиях.

В процессе адаптации к периодической смене годичной температуры, влажности и других экологических факторов организм в ходе эволюции перестраивает свой обмен веществ, приспосабливаясь к этим условиям, становящимся для него необходимыми.

В качестве примера такой исторически сложившейся адаптации у рыб могут быть приведены описанные Л. С. Бергом «озимые» и «яровые» расы проходных рыб, определяемые в настоящее время как биологические или внутривидовые группы (Гербильский).

Весеннее развитие покоящихся зимних яиц беспозвоночных, зимних почек растений — все это примеры эффекта «температурного последствия» в природном цикле развития живых организмов.

Методом временного охлаждения в целях активации процессов жизнедеятельности организма пользуются в гистологии (культура тканей ⁽¹⁾), в сельском хозяйстве (инкубация домашних птиц), в практике аквариального и прудового ⁽²⁾ рыбоводства, когда желают ускорить нерест рыб.

В качестве материала для настоящего исследования мною были избраны гольяны (*Phoxinus phoxinus* L.), отличающиеся, как известно, исключительно ярким брачным нарядом в весенний период (конец апреля-май месяц). Еще наблюдения 1954—1955 гг. показали, что при содержании этих рыбок в аквариуме при комнатной температуре (в среднем 20°) в течение всей зимы и весны брачный наряд у них не появлялся. Аквариум вместимостью в 1,5 ведра, засаженный валлионерией, стоял на подоконнике на окне, обращенном на запад. Кормом служили мотыль, циклопы, изредка — мякиш белого хлеба. В аквариуме содержалась одна пара половозрелых рыбок и пять более мелких сеголеток, пойманных осенью 1954 г. в ручье, впадающем в р. Москву близ ст. Тучково, Зап. ж. д.

Исходя из предположения, что причиной отсутствия признаков брачного наряда у рыбок, могло быть несоблюдение зимнего температурного режима, опыт был мною повторен зимой 1955—56 г. с соблюдением температурных условий, приблизительно соответствовавших природным. Точнее, удалось создать условия, соответствовавшие ранне-весеннему периоду,

с резкими колебаниями суточной температуры. Наблюдения проводились в лаборатории МГУ в Останкине.

Аквариум, по своей емкости и оборудованию соответствовавший прошлогоднему, был выставлен в октябре 1955 г. на застекленную террасу лаборатории, обращенную на восток, при хорошем освещении. В нем

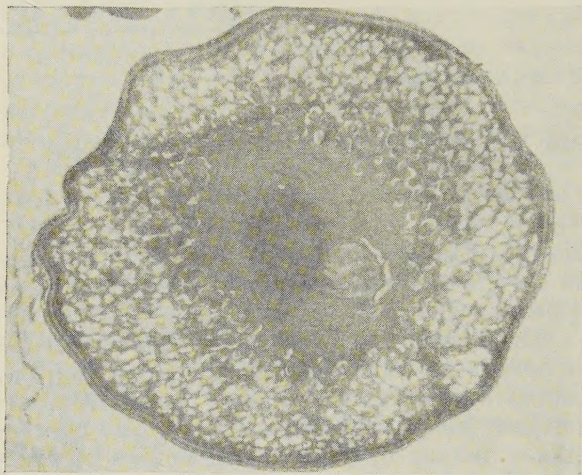


Рис. 1. Микрофото с микротомного среза ооцита гольяна, зафиксированного 25 XII 1955 г. Окраска по Маллори

были помещены 7 экземпляров половозрелых гольянов (3 самца и 4 самки), пойманных в октябре того же года в р. Сетунь, близ д. Немчиново, Кунцевского района, и в районе ст. Поределкино, Киевской ж. При наступлении сильных морозов в ноябре-декабре 1955 г. вода в аквариуме по утрам с поверхности замерзала, покрываясь корочкой льда. На 12 часов аквариум вносили в лабораторию, где корочка льда успевала оттаивать и температура воды поднималась от 0° до 8—10°. Таким образом, в аквариуме водворился температурный режим, соответствовавший примерно апрельскому, с его резкими температурными скачками.

Первые признаки реакции рыбок на эти условия можно было установить еще в начале декабря 1955 г. Она выразилась в изменении пигментации самцов: последние заметно потемнели, на боках их появились полосы

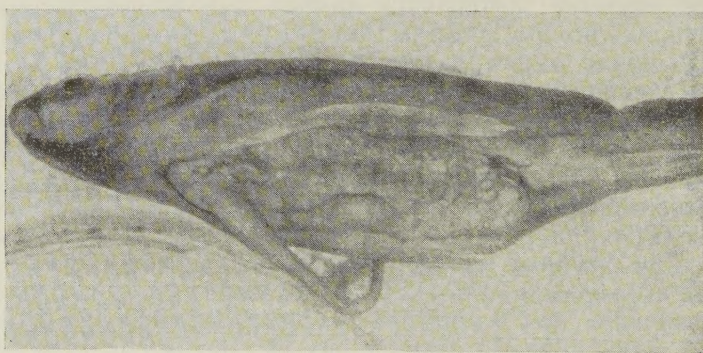


Рис. 2. Общий вид вскрытой 25 XII 1955 г. самки гольяна, содержавшейся в аквариуме при переменной температуре в течение осени 1955 г.

а на голове рисунок так называемой уздечки, в виде черных пятен и полос на жаберных крышках. Постепенно на боках стал появляться и характерный для брачного периода синевато-зеленый отблеск, за который в районе ст. Тучково эта рыбка получила название «синявки». 20 декабря был отмечен и красноватый пигмент по углам губ у самцов, а 25 декабря и самый

характерный признак брачного наряда — белые кожные бугорки, покрывавшие головы самцов и в более слабой степени — самок.

В этот день я зафиксировал тотально одного самца и двух самок в 10% формалине. Их брюшная полость была вскрыта и половые железы удалены и зафиксированы отдельно. Приготовленные микропрепараты из разложенных на микротомные срезы и окрашенных по Маллори яичников самок дали возможность определить и степень созревания их ооцитов. По шкале В. А. Мейена, уточненной Трусовым⁽⁸⁾, молодые яйцеклетки самки № 2 соответствуют стадии 4-Б (см. рис. 1). На рис. 2 приведен общий вид вскрытой самки № 1.

На рис. 3 показана голова самца, зафиксированного 2 февраля 1956 г. Наконец, на рис. 4 приведен фотоснимок головы контроля — голяна, содержавшегося при средней комнатной температуре 18° в течение всего зимне-весеннего периода 1955—56 г., у которого никаких признаков брачного наряда не заметно.

Первый контроль из природы был получен только в феврале 1956 г. У этого экземпляра (самца) голова была покрыта бугорками, хотя брачная пигментация отсутствовала. Та же картина наблюдалась и у пойманного перед разливом (в апреле) голяна.

Яркая брачная окраска у голянов в природе наблюдается лишь начиная с конца апреля и продолжается в течение мая, в период нереста.

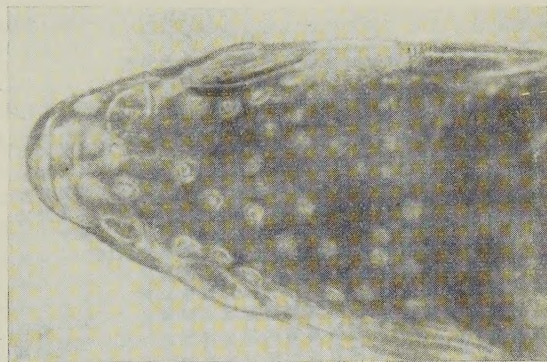


Рис. 3. Брачный наряд голяна-самца, содержавшегося при переменной температуре в течение осени 1955 г. Зафиксирован 2 II 1956 г.

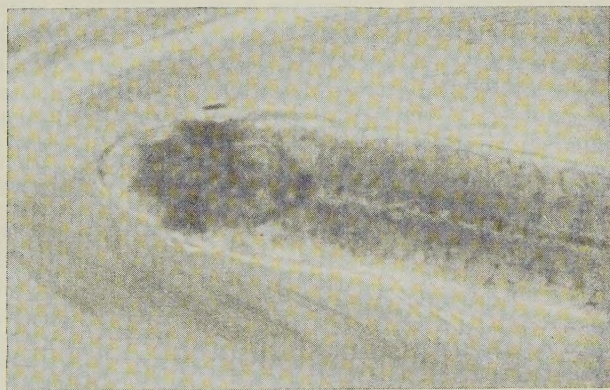


Рис. 4. Фото головы голяна — контроля, содержавшегося в течение зимы 1955—56 г. при комнатной температуре

В июне рыбки бледнеют, приобретая окраску, напоминающую окраску пескаря. Период накопления желтка в ооцитах совпадает с осенью (октябрь-ноябрь). В этом можно было убедиться при вскрытии пойманных в конце ноября 1956 г. экземпляров голяна. Несмотря на отсутствие брачной пигментации, голова самцов голяна, пойманных в это время года

прямо через прорубь во льду, была покрыта эпидермальными бугорками показателями первых стадий созревания половых продуктов. Помещенные в аквариум экземпляры через короткое время (3—4 дня) приобрели брачную окраску, в отдельных случаях не уступающую майской. Последнее обстоятельство указывает, по-видимому, на переход половых продуктов в следующую стадию созревания, о чем говорят и мои наблюдения 1955 г. В это же время контроль (самец), содержавшийся в течение всей осени при температуре лаборатории, оставался окрашенным, как в начале диэстрального периода, длящегося все лето, что в свою очередь дало возможность сделать заключение о состоянии его гонад.

Таким образом, результаты наблюдений над голяном в осенне-зимний период 1954—56 гг. позволяют констатировать эффект стимуляции половых продуктов у рыб зимою при одном лишь изменении температурного режима (повышении температуры) в конце диэстрального периода.

Зимнее охлаждение само по себе является, как мы видим, необходимым условием подготовки процесса созревания гонад к началу нереста весной. В отсутствие этого условия у рыб средней полосы умеренного климата не наблюдается ни активации эндокринного аппарата весной (о чем говорит отсутствие брачного наряда), ни отложения желтка и жиролитоида в ооцитах в течение зимы, что установлено Н. Л. Гербильским в отношении зеркального карпа еще в 1937 г. ⁽³⁾. К тому же выводу за последнее время, пришел и А. В. Зайцев ⁽⁶⁾, установивший факт быстрого нарастания вителлогенеза у щуки в течение октября и ноября.

Сам факт активации полового цикла под влиянием повышения температуры после известного периода охлаждения (последнее в природе охватывает все осенне-зимние месяцы), как мы полагаем, на основании данных А. В. Благовещенского и И. И. Чикало, основан на активации ферментативного аппарата, влияющего на общий обмен веществ организма в целом и эндокринного аппарата, в частности. Данный стимул в конечном счете и передается на половой аппарат рыбы, обуславливая созревание гонад в природе в весенний период. Как мы видели, этот момент может быть ускорен.

Ван-Оорт и Верховен ⁽¹²⁾ наблюдали у горчака даже нерест в течение конца диэстрального периода (конец ноября-декабрь) после перемещения этой рыбы из природы в аквариум с температурой воды +18°, с хорошим освещением. При этом авторы констатировали увеличение количества пигментных клеток гонадотропной доли гипофиза, что, несомненно, и обусловило эффект овуляции и откладки икры подопытными рыбками.

Приведенные данные, с учетом и других экологических факторов, как-то: света, насыщенности воды кислородом и т. п., указывают путь к управлению процессом созревания половых продуктов у рыб.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
31 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Берг, Изв. АН СССР, ОМЕН, № 5 (1934). ² Л. С. Берг, Очерки по общим вопросам ихтиологии, Изд. АН СССР, 1953. ³ Н. Л. Гербильский, Бюлл. эксп. биол. и мед., 3, в. 2, 176 (1937). ⁴ Н. Л. Гербильский, Рыбн. хоз., № 4 (1951). ⁵ А. Н. Державин, Воспроизводство запасов осетровых рыб. Баку, 1947. ⁶ А. В. Зайцев, ДАН, 106, № 6 (1956). ⁷ Н. А. Иоффе, Сборн. тр. Украинск. эксп. инст. глазных болезней, 1957. ⁸ В. З. Трусов, Тр. Лаб. основ рыбоводства, 1 (1947). ⁹ В. П. Филатов, Тканевая терапия, Киев, 1953. ¹⁰ Я. Шмидт, Сборн. Рыбная промышл., 1956. ¹¹ F. G. Speer, Arch. exp. Zellforsch., 11 (1929). ¹² G. J. van Oordt, B. Verhoeven, Koninkl. nederl. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, ser. C., 58, № 5 (1955).